АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

45530—49243

*

№ 14 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ ХИМИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Общие вопросы 4
- Некоторые вопросы субатомного строения вещества 4
- Атом 6
- Молекула. Химическая связь 7
- Кристаллы 24
- Жидкости. Аморфные тела. Газы 39
- Радиохимия. Изотопы 40
- Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 43
- Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ 56
- Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса 65
- Растворы. Теория кислот и оснований . . . 68
- Электрохимия 71
- Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 76
- Химия коллоидов. Дисперсные системы . . . 82

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 85

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 95

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Общие вопросы 109
- Анализ неорганических веществ 110
- Анализ органических веществ 122

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 131

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Общие и теоретические вопросы органической химии 143
- Синтетическая органическая химия 154
- Природные вещества и их синтетические аналоги 218

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

- Общие вопросы 255
- Процессы и аппараты химической технологии 255
- Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 266
- Коррозия. Защита от коррозии 270
- Подготовка воды. Сточные воды 281
- Техника безопасности. Санитарная техника . . 287
- Химико-технологические вопросы ядерной техники 292
- Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли 294
- Удобрения 301
- Люминесцентные материалы 302
- Производство катализаторов и сорбентов . . . 303
- Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока 304
- Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетоны 314
- Получение и разделение газов 331
- Промышленный органический синтез 333
- Промышленный синтез красителей 346
- Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики 349
- Пестициды 361
- Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика 370
- Фотографические материалы 374
- Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты . . 377
- Переработка твердых горючих ископаемых 377
- Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки 385
- Лесохимические производства. Гидролизная промышленность 411
- Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты 417
- Углеводы и их переработка 425
- Бродильная промышленность 429
- Пищевая промышленность 436
- Синтетические полимеры. Пластмассы 462
- Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия . . 479
- Каучук натуральный и синтетический. Резина 486
- Искусственные и синтетические волокна . . . 492
- Целлюлоза и ее производные. Бумага 497
- Крашение и химическая обработка текстильных материалов 507
- Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки 517

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ 522

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . . . —

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ 537

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ 554

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, д. 42-Б

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

CONTENTS

GENERAL

PHYSICAL CHEMISTRY

- General
- Some Subatomic Phenomena
- Atom
- Molecule Chemical Bond
- Crystals
- Liquids. Amorphous Substances. Gases
- Radiochemistry. Isotopes
- Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions
- Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry. Catalysis
- Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of Photographic Process
- Solutions. Theory of Acids and Bases
- Electrochemistry
- Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography. Ion Exchange
- Colloid Chemistry. Disperse Systems

INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS

COSMOCHEMISTRY. GEOCHEMISTRY. HYDROCHEMISTRY

ANALYTICAL CHEMISTRY

- General
- Analysis of Inorganic Substances
- Analysis of Organic Substances

LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION

ORGANIC CHEMISTRY

- Theoretical Organic Chemistry
- Organic Synthesis
- Natural Compounds and Their Synthetic Analogues

CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS

- General
- Chemical Engineering
- Instruments and Automation
- Corrosion. Corrosion Control
- Water Treatment. Sewage
- Safety and Sanitation
- Chemical and Technological Aspects of the Nuclear Industry
- Elements. Oxydes. Mineral Acids, Bases, Salts
- Fertilizers
- Luminescent Materials
- Catalysts and Sorbents
- Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic Cells
- Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete
- Production and Separation of Gases
- Industrial Organic Synthesis
- Industrial Synthesis of Dyes
- Pharmaceuticals. Vitamines. Antibiotics
- Pesticides
- Perfumes and Cosmetics. Essential Oils
- Photographic Materials
- Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical Defence Agents
- Chemical Processing of Solid Fossil Fuels
- Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum. Motor and Rocket Fuels. Lubricants
- Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry
- Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents. Flotation Agents
- Carbohydrates and Their Processing
- Fermentation Industry
- Food Industry
- Synthetic Polymers. Plastics
- Lacquers. Paints. Coatings
- Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber
- Artificial and Synthetic Fibres
- Cellulose and Its Derivatives. Paper
- Dyeing and Chemical Treatment of Textile Materials
- Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial Proteins

HIGH POLYMER CHEMISTRY

NEW BOOKS

AUTHOR INDEX

INDEX OF PATENTEES

Editorial Office: Moscow, D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Р

Рефера

МЕТ

45530. О
гин А.
астрон.,
Дискусс
автором с
химически
ствие фи
ственно,
ции физ
обозначен
химией, н
РЖХим, 1
45531. О
кона. Ф
лизм и
163—183
См. РЖХ
45532. За
грессе.
ин-та им
45533. Са
oldest sc
Chem. S
Приводя
ции и при
тысячелет
мыла из р
тисной та
щейся к ~
45534. О
К истор
die galli
Beitrag
Rob.), S
496 (нем
Приводя
реблении
готовлялас
носам рыж
помада на
не могла
косметичес
объясняют
прогоркан
45535. Ра
ко В.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 45530—49243 № 14 25 июля 1958 г.

I

(Рефераты 45530—46582)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

45530. **О предмете физикохимии как науки. Шлыгин А. И.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 175—181

Дискуссионная статья, посвященная обоснованию автором своего мнения: 1) о существовании физикохимических процессов, в которых проявляется действие физикохимических сил, отличных, соответственно, от физических и химических; 2) о названии физикохимия, как наиболее правильном для обозначения науки, пограничной между физикой и химией, но отличной от той и от другой. См. также РЖХим, 1956, 60659. Д. Т.

45531. **О некоторых положениях периодического закона. Фаустов А. П.**, В сб.: Диалект. материализм и соврем. естествозн. М., Госполитиздат, 1957, 163—183

См. РЖХим, 1955, 45140. Д. Т.

45532. **Задачи химической науки в техническом прогрессе. Гринберг А. А.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1958, вып. 45, 20—34

45533. **Самое древнее мыло в истории. Леви** (The oldest soap in history. **Levey Martin**), Soap and Chem. Specialties, 1957, 33, № 12, 53—54 (англ.)

Приводятся сведения о мыле, способе его изготовления и применении в древней Мессопотамии в 3-ьем тысячелетии до н. э., в том числе рецепты лечебного мыла из расшифрованной автором сумерийской клинописной таблетки фармакологич. содержания, относящейся к ~2200. г. до н. э. Д. Т.

45534. **О галльско-германской помаде для волос. К истории мыла. Юнгкунц** (Betrachtungen über die gallisch-germanischen Haarpomaden (Auch ein Beitrag zur Geschichte der Seife). **Jungkunz Rob.**), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 17, 495—496 (нем.)

Приводятся сообщения древних историков об употреблении галлами и германцами помады, которая приготовлялась из сала и древесной золы и сообщала волосам рыжеватый цвет. Автор считает, что хотя эта помада называется у историков sapo, она химически не могла быть настоящим мылом, а служила только косметическим средством; обесцвечивающие свойства объясняются действием перекисей, образующихся при прогоркании жира. А. Войцеховская

45535. **Развитие науки об атомном ядре. Вдовенко В. М., Мурин А. Н., Перфилов Н. А., Петржак К. А., Русинов Л. И., Старик И. Е.** В сб.: Атомн. энергия в мирных целях. Л., Госэнергоиздат, 1957, 7—28

Очерк исследований ленинградских ученых. Д. Т.

45536. **О роли и работах ленинградских ученых в содружестве с работниками производства в деле развития промышленности искусственного волокна СССР. Меос А. И.**, В сб.: Текстильн. пром-сть, Л., Сельхозгиз, 1957, 25—38

45537. **Бумажная промышленность Сахалина в послевоенный период. Беляевский В. Ф., Марковнч Я. Л.**, Бум. пром-сть, 1957, № 12, 15—18

Очерк технического развития. Д. Т

45538. **Записка А. М. Бутлерова об ученых трудах Н. А. Меншуткина. Рубашко З. Я.**, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1957, № 9, 223—225

Приведен текст записки, поданной А. М. Бутлеровым совместно с акад. Н. Кошкаровым в 1-е отделение АН 17 ноября 1883 г. с представлением об избрании Н. А. Меншуткина в члены-корреспонденты. Подлинник — в Архиве. АН СССР. Д. Т.

45539. **Русские химики второй половины XIX века о развитии периодического закона Д. И. Менделеева. Новик И. Б.**, Уч. зап. Молотовск. ун-т, 1957, 10, № 3, 105—111

Приводятся некоторые высказывания и гипотезы А. Троицкого, В. Ранцова, Б. Н. Чичерина, А. Базарова, Ф. Флавицкого, И. Шенрока, Н. А. Морозова. Д. Т.

45540. **Из неопубликованной переписки Д. И. Менделеева.—**, В сб. Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 176—196

Публикуются (с примечаниями) следующие архивные материалы. 1) Переписка с зарубежными учеными — 22 письма (в переводе на русский язык; публикация Р. Б. Добротина, М. Г. Тер-Аваковой и Т. В. Волковой). Корреспонденты: Гуго Шифф (1834—1915), Берн и Флоренция; Жак Шарль Мариньяк (1817—1894), Женева; В. Крукс, Лондон; Вильгельм Оствальд, Рига; В. Томсон (Кельвин), Глазго; Б. Розебум, Лейден; Лотар Мейер, Тюбинген, и его вдова; Я. Г. Вант-Гофф, Шарлоттенбург; Гуго Эрдман (1862—1910), Шарлоттенбург; Г. Роско, Лондон; А. Муассан, Париж; Симон Ньюкомб (1835—1909), С. Луи, США; С. Канницаро, Рим; Г. Тамман, Гёттинген. 2) Рекомендательное письмо А. Сент-Клер-Девиля, Париж, Полю

Кайльете (1832—1913). 3) Письмо Менделеева Г. П. Сазонову, автору проекта орошения в Закаспийской области (публикация И. А. Федосеева). 4) Письмо Менделеева А. И. Студзинскому, начальнику Охтенского порохового завода, по вопросу об авторском приоритете на способ обезвоживания пироксилина спиртом (публикация П. М. Лукьянова). 5) Письмо Менделеева В. И. Ковалевскому (публикация А. Екимова). Д. Т.

45541. **Об основном содержании учения Д. И. Менделеева о растворах. Сторонкин А. В., Добротин Р. Б.**, В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 14—23

Приводятся обоснования мнения авторов, что название «хим. (или гидратная) теория р-ров» неудовлетворительное, так как подход Менделеева к р-рам оно характеризует односторонне, а отношение его взглядов на природу р-ров к различным частным теориям р-ров отражает неточно. Д. Т.

45542. **Взгляды Д. И. Менделеева на химическую природу силикатов. Барзаковский В. П., Добротин Р. Б.**, В сб.: Вопр. истории естествозн. и техн. Вып. 3, М., АН СССР, 1957, 24—32

Библ. 36 назв. Частично использованы архивные материалы. См. также РЖХим, 1955, 33716. Д. Т.

45543. **Триумф периодического закона Д. И. Менделеева. Фигуровский Н. А.**, В сб.: Вопр., истории естествозн. и техн. Вып. 3. М., АН СССР, 1957, 3—13

К 50-летию со дня смерти. Д. Т.

45544. **Менделеев. К 50-летию со дня смерти. Паннария** (Mendeleev. A cinquant'anni dalla morte. Pannaria Francesco), Civiltà macchine, 1957, 5, № 5-6, 72—80, 96 (итал.; рез. англ.)

45545. **Жизнь и деятельность Анри Муассана (К 50-летию со дня смерти). Вавжичек** (Życie i działalność Henryka Moissana. (W 50 rocznicę śmierci). Wawrzyczek Wiktor), Kosmos (Polska), 1957, B3, № 3, 185—189 (польск.)

45546. **Открытие Н. А. Сахаровым роли железа в биологическом окислении. (Из истории отечественной биохимии). Грешенович З. С., Броновицкая З. Г.**, Уч. зап. Ростовск.-н/Д ун-та, 1957, 28, 3—10

Николай Алексеевич Сахаров (1852—1927) — врач, видный паразитолог-маляриолог. Дан очерк его исследований в области биохимии; приведены краткие биографич. сведения, портрет, перечень его основных работ и посвященных ему исследований; воспроизведен титульный лист его труда «Окисление железа, как хим. основа жизненных явлений» (Тифлис, 1917). Д. Т.

45547. **100-летие со дня рождения И. А. Каблукова.**— Вестн. АН СССР, 1958, № 2, 122—123

Сообщение о заседании памяти И. А. Каблукова, состоявшемся 26 декабря 1957 г. в Московск. ун-те. Д. Т.

45548. **Памяти А. Е. Ферсмана.**— Вестн. АН СССР, 1957, № 8, 116—117

Сообщение о заседании в Москве 18 мая 1957 г., посвященном 12-й годовщине со дня смерти. Д. Т.

45549. **С. Н. Реформатский и его реакция. Семенцов** (S. N. Reformatskiĭ and his reaction. Sementsov A.), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 11, 530—532 (англ.)

Краткий очерк о С. Н. Реформатском (1860—1934) и воспоминания о нем. Характеристика сущности и значения р-ции Реформатского (действие Zn и эфиров галоидокислот на альдегиды и кетоны). Д. Т.

45550. **Карл Бош. Хольдерман** (Carl Bosch. 1874—1940. Holdermann K.), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, XIX—XXXIX (нем.)

Обстоятельный очерк научной, технической и промышленной деятельности известного немецкого химика и инженера К. Боша (1874—1940). Приведен перечень 24 важнейших патентов (из 114 герм. патентов, полученных К. Бошем). Д. Т.

45551. **Профессор Д. Н. Грибоедов и его работы. Хархаров А. А., Андросов В. Ф.**, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1957, № 9, 226—233

Д. Н. Грибоедов был заведующим кафедрой хим. технологии волокнистых в-в Ленингр. текстильн. ин-та им. С. М. Кирова. Д. Т.

45552. **Памяти Ф. Дж. Доннана. Стамбергер** (In memoriam: Frederic G. Donnan. Stamberger Paul), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 5, 433 (англ.)

Краткая характеристика вклада Ф. Доннана, главным образом, в коллоидную науку. См. также РЖХим, 1957, 43595, 65411. Д. Т.

45553. **Генрих Виланд. Хмелевская** (Henryk Wieland. Chmielewska I.), Postępy biochem., 1957, 3, № 3-4, 351—352 (польск.)

Некролог. См. также РЖХим, 1957, 65415. Д. Т.

45554. **Памяти А. С. Тихонова.**, Сб. тр. Воронежск. отд. Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. I, 245—248

А. С. Тихонов (1908—1957) — исследователь в области комплексных соединений, зав. кафедрой аналитич. химии Воронежского ун-та. Приведен список трудов. Д. Т.

45555. **70-летие Фрица Эккерта.** (Prof. Dr. Fritz Eckert 70 Jahre alt. Le)), Glas-Email-Keramo-Technik, 1958, 9, № 3, 86—87 (нем.)

Профессор Ф. Эккерт (род. 1887) — крупный специалист и исследователь в области технологии стекольного произ-ва, быв. доцент по стеклотехнике Высшего технич. уч-ща в Берлине и быв. профессор промышленной химии Стамбульского ун-та. Приведен список публикаций. Д. Т.

45556. **В. К. Прокофьев (К 60-летию со дня рождения).**— Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 3, 420

Профессор В. К. Прокофьев (род. 1898)—специалист и исследователь в области атомной спектроскопии и эмиссионного спектрального анализа. Д. Т

45557. **Пятилетие Биохимического комитета Польской академии наук.**— (Pięciolecie Komitetu Biochemicznego Polskiej Akademii Nauk.—), Postępy biochem., 1957, 3, № 3-4, 381—393 (польск.)

Отчет о деятельности за 1952—1957 гг. Д. Т.

45558. **Опыт проведения в средней школе факультативного курса химической технологии. Эпштейн Д. А., Клещева Е. П.**, Политехн. обучение, 1958, № 4, 17—23

Технологическая практика учащихся проводилась на жировом произ-ве и в произ-ве синтетич. NH_3. Д. Т.

45559. **Факультативные практические курсы химиков-лаборантов в средней школе. Левашов В. И.**, Химия в школе, 1958, № 2, 66—69

Из опыта организации и проведения курсов. Д. Т.

45560. **Об опыте политехнической подготовки студентов-химиков педагогического института, как будущих учителей средней школы. Трифонова А. Т.**, Уч. зап. Вологодск. гос. пед. ин-та, 1957, 20, 307—321

По материалам кафедры химии Вологодск. гос. пед. ин-та. Д. Т.

45561. **Новый эффектный демонстрационный опыт по химии. Баба** (Baba Toshitomo), Канто гакуин дайгаку когакубу кенкю хококу. J. Technol. Res., 1957, 2, № 1, 83—89 (японск.; рез. англ.)

Описывается опыт, рекомендуемый для оживления лекций и привлечения интереса к химии. Приготовляют один общий реактив (ОР) и 12 других реактивов

(в пробирках). Приливание нескольких капель ОР последовательно в каждую из 12 пробирок вызывает появление красивых характерных окрасок. Состав ОР (в *г*): NaOH 24, KJ 25, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 2 в 100 *мл* воды. Рецептура 12 реактивов и проведение опыта (даны № реактива, его состав, число прибавляемых капель ОР, цвет возникающей окраски): № 1: вода 8 *мл*, формалин 1 капля, 6н. HCl(к-та) 2 капли, 1*M* $Na_2S \cdot 9H_2O$ 5 капель, 0,25*M* $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 1 *мл*; ОР 2 капли; черный. № 2: вода 8 *мл*, 0,25*M* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (р-р в 6н. HNO_3) 1 *мл*, 6н. H_2SO_4 1 *мл*; ОР 1—4 капли; шоколадный. № 3: вода 9 *мл*, 0,5/7 *M* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (р-р в 1н. NH_3) 0,5 *мл*, 6н. HCl (к-та) 1 *мл*; ОР 5—6 капель; коричневый. № 4: вода 6 *мл*, реактив Несслера ($\sim$2 *г* $HgCl_2$ + 0,4 *г* NaOH в 100 *мл*) 4 *мл*, 1н. NH_4Cl 6—7 капель; ОР 2 капли; желтовато-коричневый. № 5: вода 7 *мл*, 0,25*M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1 *мл*, 1*M* $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 1 *мл*, 6н. HCl(к-та) 2 капли, 0,17*M* $HgCl_2$ 6 капель; ОР 2 капли; алый. № 6: вода 7 *мл*, 6н. HCl(к-та) 2 капли; 0,25*M* $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 1 *мл*, 1н. NH_4Cl 1 *мл*, диметилглиоксим (1% спиртовый р-р) 1 *мл*; ОР 4 капли; розовый. № 7: вода 8 *мл*, 0,25*M* $Pb(NO_3)_2$ 1 *мл*, лед. CH_3COOH 0,5 *мл*; ОР 2 капли; желтый. № 8: вода 7 *мл*, 0,25*M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 2 *мл*, диметилглиоксим (1% спиртовый р-р) 0,5 *мл*, 6н. HCl (к-та) 1 капля; ОР 4—5 капель; зеленый. № 9: вода 6 *мл*, 0,25*M* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 2 *мл*, 0,25*M* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 2 *мл*, 6н. HCl (к-та) 2 капли; ОР 6 капель; светло-синий. № 10: вода 9 *мл*, 0,25*M* $FeCl_3$ 3 капли, 6н. H_2SO_4 1 *мл*: ОР 6—8 капель; синий. № 11: вода 4 *мл*, 0,25*M* $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 3 *мл*, 0,25*M* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 3 *мл*, 6н. HCl (к-та) 2 капли; ОР 4 капли; лиловый. № 12: 0,25*M* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 3 *мл*, 1н. NH_4Cl 4 *мл*, 6н. HCl (к-та) 2 капли; 0,25*M* $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 3 *мл*; ОР 6—8 капель; белый. Все в-ва должны вводиться строго по прописям (кол-во и последовательность); объем капли 0,08 *мл*. Д. Т.

45562. **Занимательные опыты по химии. Щеголева Л.**, Сб. студ. работ. Вологодск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 3, 159—167

Из практики работы хим. кружка VIII и IX классов средней школы. Приведено описание 18 опытов. Д. Т.

45563. **Качественные задачи в курсе химии средней школы. Плетнер Ю. В.**, Химия в школе, 1958, № 2, 25—34

Обстоятельная методич. статья. Д. Т.

45564. **Ректификационная колонка. Брицын С. И.**, Химия в школе, 1958, № 2, 51—52

Схема и описание установки для демонстрационных опытов. Д. Т.

45565. **Прибор для крекинга нефтепродуктов, дегидратации и дегидрирования винного спирта и сухой перегонки органических веществ. Ларионов А. С., Шпак А. И.**, Химия в школе, 1958, № 2, 49—51

Описание прибора и опытов. Д. Т.

45566. **Качественное открытие ионов CO_3'' и NO_3'. Миндалев Л. А.**, Химия в школе, 1957, № 3, 45—46

Описание школьных опытов: 1) карбонат-ион — выделение CO_2 действием H_2SO_4 и проба фенолфталеиновой бумажной, смоченной р-ром карбоната (обесцвечивание в результате перехода карбоната в дикарбонат); 2) нитрат-ион — выделение HNO_3 действием H_2SO_4, восстановление в HNO_2 действием водорода ($Zn + H_2SO_4$), взаимодействие с HJ ($KJ + H_2SO_4$) с выделением йода. Д. Т.

45567. **Лабораторный автоматический газогенератор. Сыроежкин И. Т.**, Химия в школе, 1958, № 2, 53—54

Описание прибора для получения H_2, CO_2, H_2S и др. газов и собирания их над водой. Д. Т.

45568. **Анализ силосных кормов на внеклассных занятиях по химии. Тулякова Г. М.**, Политехн. обучение, 1958, № 2, 69—70

Окончание (определение содержания каротина). Начало см. РЖХим, 1958, 23773. Д. Т.

45569. **Гидролиз клетчатки. Денисов А. А.**, Химия в школе, 1958, № 2, 55—57

Описание опыта для внеклассных занятий. Д. Т.

45570. **Получение глюкозы из клетчатки. Христич И. К.**, Химия в школе, 1958, № 2, 57—58

Описание опыта для внекласных занятий. Д. Т.

45571 К. **Краткий курс общей химии. Для медицинских институтов. Курашвили С. Г.** (Зогади кимиис мокле курси. Самедицино сасцавлеблебисатвис). Тбилиси, Грузмедгиз, 1957, 432 стр., илл., 9 р. 40 к. (груз.)

45572 К. **Номенклатура химических соединений. Ред. Хираяма, Мидзогути, Ямамото** (Nomenclature of chemical compounds. Edited by Coordination Committee of Nomenclature and Editorial Board of the Journal of Japaneese Chemistry. Eds. Hirayama Kenzo, Mizoguchi Dorothy U., Yamamoto Ynichi. Nonkodo, 1957, 368 стр., 730 иен) (японск.)

45573 К. **Два химика. В. Петриашвили и П. Меликишвили. Изд. 2-е, доп. Цуладзе Е. М.** (Ори комикоси. В. Петриашвили да П. Меликишвили Мэ—2 шевсебули гамоцема). Тбилиси. «Техника да шрома». 1957, 232 стр., илл., 8 р. 40 к. (груз.)

См также: Происхождение жизни 17436Бх. Понятие хим. вида 46627. Период система 45580, 45601. Классификация: состояния поверхн. колебаний 45586; магнетики 45811; минералогия 46280; вспом. в-ва при крашении 49108. Номенклатура: органич. химия 46626. История: древняя металлургия 46431; гальванотехника 47404; обессеривание коксового газа 48023. Институты: виноделие 48419; пластмассы 48622. Ассоциации: водоподготовка 47205. Конференции: кристаллы 45762; радиоизотопы 45868; научная фотография 46050; кинетика электродных процессов 46095; коррозия 47126, 47127, 47131; окислит. процессы 47178; хим. защита растений 47850; смазка и износ 48102; пищ. пром-сть 48546; целлюлозное произ-во 48964; биохимия 17551Бх; гормоны 17833Бх, 17834Бх. Учебная лит-ра: аналитич. химия 46359—46362; технология стекла 47577; сахарное произ-во 48375; кондит. произ-во 48620; молочное дело 48622, 48623; волокнистые материалы 48952; биохимия 17548Бх—17750Бх. Орг-ция научной работы 48965. Применение счетно-решающих устройств 47067, 47068

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

45574. **Научные доклады высшей школы. Лесоинженерное дело. М-во высш. образования СССР. М. «Сов. наука»**

Журнал выходит с 1958 г., ежеквартально; подписная плата 56 р. в год. Публикует: краткие сообщения о наиболее существенных результатах новых исследований; результаты законченных и неопубликованных важнейших н.-и. и экспериментальных работ; итоги работ проблемного характера. В журнале имеются, в частности, следующие постоянные разделы: хим. переработка древесины; хроника вузовской научной работы; библиография (учебники и научные труды). Адрес редакции: г. Мытищи, Московск. обл., 1-е гор. почт. отделение, Лесотехнич. ин-т. (Сокращенное название в РЖ — Научн. докл. высш. школы. Лесоинж. дело). Д. Т.

45575. Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология. М-во высш. образования СССР. М., «Сов. наука»

Журнал выходит с 1958 г. ежеквартально. Подписная плата 40 р. в год.(Сокращенное название в РЖ — Научн. докл. высш. школы.. Химия и хим. технол.). Д. Т.

45576. Народное хозяйство Советской Латвии. Гос. научно-техн. ком-т Сов. Мин. ЛатвССР, Сов. нар. х-ва ЛатвССР. Рига

Технико-экономический бюллетень; выходит с ноября 1957 г.; распространяется бесплатно. (Сокращенное название в РЖ — Нар. х-во Сов. Латвии). Д. Т.

45577. Molecular physics (Молекулярная физика) London. Taylor und Francis Ltd (англ.)

Ежеквартальный журнал; выходит с января 1958 г. Подписная плата 4 ф. 15 ш. за том. (Сокращенное название в РЖ — Molec. Phys.). Д. Т.

45578. The American Journal of Cardiology (Американский кардиологический журнал). American College of Cardiology. New York (англ.)

Ежемесячный журнал; выходит с января 1958 г.; подписная плата (для заграницы) 15 долл. в год. Официальный журнал American College of Cardiology (одновременно прекращается издание Transactions of the American College of Cardiology). (Сокращенное название в РЖ — Amer. J. Cardiol.). Д. Т.

45579. Wear. An international journal on fundamentals of fricion, lubrication, wear, and their control in industry. (Износ. Международный журнал по основам трения, смазки, износа и по борьбе с ними в промышленности) Amsterdam — London — New York — Princeton. Elsevier Publ. Co. (англ.)

Двухмесячный журнал; первый год издания 1957—1958. Подписная плата 15 долл. за том. (Сокращенное название в РЖ — Wear). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

45580. О строении вещества. Бувер (Réflexions sur la constitution de la matière. Boever Alexandre), Rev. techn. luxembourg., 1957, **49**, № 3, 129—146 (франц.)

Предложены некоторые формы изображения периодической системы. А. Н.

45581. К вопросу о спектре системы электронов во внешнем поле. Талуц Г. Г., Шулятьев С. А., Физ. металлов и металловедение 1957, **5**, № 2, 373—374

45582. Новые измерения с помощью метода молекулярного пучка. Шлир (Neuere Messungen mit Hilfe der Molekularstrahltechnik. Schlier Ch.), Fortschr. Phys., 1957, **5**, № 7-8, 378—420 (нем.)

Обзор. Библ. 57 назв. В. Ш.

45583. К феноменологической теории вязкоупругих свойств. II. Классы веществ, описываемые линейной скалярной теорией релаксации. Шлоссер, Кестнер (Zur phänomenologischen Theorie des Visko-Elastizität. II. Die Stoffklassen der linearen skalaren Relaxationstheorie. Schlosser Eckard, Kästner Siegfried), Kolloid-Z., 1957, **155**, № 2, 97—106 (нем.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 6851.

45584 К. Атомы и материя. Аржантьер (Atomos e matéria. Argentiére Rômulo. S. Paulo. Ed. «Pincar», 1957, 211 p., il., 100,00 cruz.) (порт.)

45585. Атомы в настоящее время и в будущем. Хайд Перев. с англ. (Atomos no presente e no futuro. Hyde Margaret O. Trad. do ingl. S. Paulo. Ed. Melhramentos, 1957, 131 p., 55,00 cruz.) (порт.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

45586. Классификация состояний поверхностных колебаний. Ракаву (The classification of states of surface vibrations. Rakavy G.), Nucl. Phys., 1957, **4**, № 3, 289—294 (англ.)

Развивается теория поверхностных колебаний атомного ядра. В связи с этим решается задача о классификации состояния $(2k+1)$-мерного осциллятора по представлениям $(2k+1)$-мерной ортогональной группы. С помощью теории групп в работе получено дополнительное квантовое число, пригодное для классификации нестабильных колебательных состояний ядра. Из резюме автора

45587. Энергии отделения нейтронов и парные энергии в тяжелых ядрах. Джонсон, Бханст (Neutron separation energies and pairing energies for heavy nuclei. Johnson W. H., Jr, Bhanst V. B.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 6, 1669—1673 (англ.)

Измерены разности масс изотопов одних и тех же элементов, отличающихся по массовым числам на единицу. Измерения проведены на 6-дюймовом масс-спектрометре. Измерялись разности масс устойчивых изотопов Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Os, Pt/Hg и Pb. Сравнение разностей масс, измеренных масс-спектрометрически, с разностями тех же масс, вычисленных из энергий ядерных р-ций, показало хорошее согласие в пределах погрешностей. Из разностей масс вычислены энергии отделения последних нейтронов в ядрах. Из энергий отделения последних нейтронов вычислена энергия образования пар нейтронов, равная энергии отделения четного нейтрона, за вычетом энергии отделения предыдущего нечетного нейтрона. Максимумы кривых, описывающих зависимость энергии отделения нейтрона от числа нейтронов, а также зависимость энергии образования пар нейтронов от числа нейтронов связываются с переходами в область деформированных ядер. А. Кравцов

45588. Измерение функции силы протонных уровней. Шиффер, Ли, Дейвис, Проссер (Measurment of the proton strength function. Schiffer J. P., Lee L. L., Jr, Davis R. H., Prosser F. W., Jr), Phys, Rev., 1957, **107**, № 2, 547—549 (англ.)

Измерен выход γ-лучей из толстых мишеней в результате р-ции $(p,p'\gamma)$ на ядрах Ca^{44}, $Ti^{46,48}$, Cr^{53}, $Fe^{54,56}$, $Ni^{58,60}$ и Zn в интервале E_p 2,5—4 *Мэв*. Исследуются возбужденные состояния составного ядра, соответствующие *S*-волне неупруго-рассеянных протонов. В. Рудаков

45589. Нижние уровни Si^{29}. Бромли, Гов, Пол, Литерленд, Альмквист (The low levels of Si^{29}. Bromley D. A., Gove H. E., Paul E. B., Litherland A. E., Almqvist E.), Canad. J. Phys., 1957, 35, № 9, 1042—1056 (англ.)

Характеристики нижних уровней Si^{29} изучались по γ-лучам, возникающим при неупругом рассеянии про-

тонов в интервале E 2,5—3,0 *Мэв*, и при β-распаде ядра Al^{29}. Измерения проводились с помощью люминесцентного спектрометра с кристаллом NaJ. Из функций угловых распределений видно, что уровень с E 2,03 *Мэв* в Si^{29} имеет спин 5/2 и согласуются со значением спина 3/2 для уровня 1,28 *Мэв*. Изучаются переходы на уровни с E 2,43; 2,03 и 1,28 *Мэв* ядра Si^{29}. Авторы считают, что полученные результаты могут быть удовлетворительно объяснены с помощью коллективной модели. Резюме автора

45590. **Сечение активации Tu^{170} и определение интенсивности γ-квантов. Хаутерманс** (Der Aktivierungsquerschnitt des Theliumisotop Tm^{170} und die Bestimmung der Intensität der nutzbaren Quanten. Houtermans Hans), Z. Phys., 1957, **149**, № 2, 215—224 (нем.)

В результате измерения излучений Tu^{170} с помощью 4π-счетчика и люминесцентного спектрографа с кристаллом NaJ определены: 1) сечение активации Tu^{170} нейтронами из реактора по р-ции Tu^{169} (n, γ) Tu^{170}, найденное равным 110 ± 10 *барн*, 2) относительные интенсивности γ-квантов с E 84 *кэв*, сопровождающих β-распад Tu^{170}, и рентгеновских квантов из Yb^{170m} с E 52 *кэв*, найденные равными соответственно 3,37 ± ± 0,15 и 4,2 ± 0,2%. Найден коэф. конверсии, отвечающий изомерному переходу в Yb^{170m}. Приведена схема распада Tu^{170}. И. Виханский

45591. **Дальнейшие эксперименты по распаду Tl^{202}. Хамерс, Марсей, Бур** (Further experiments on the decay of ^{202}Tl. Hamers H. C., Marseille A., Boer Th. J. de), Physica, 1957, **23**, № 11, 1056—1066 (англ.)

Проведены новые исследования электронного захвата в Tl^{202} с целью оценить энергию γ-перехода основного состояния Tl^{202} на возбужденное состояние Hg^{202} с E 440 *кэв*. Энергия этого перехода найдена равной 599 ± 5 *кэв*. Tl^{202} был получен из р-ции $Hg(d, xn)$. Изучение велось с помощью пропорциональных счетчиков. γ-Излучение Tl^{202} изучалось с помощью люминесцентного спектрометра. $T_{1/2}$ 440-*кэв* перехода найден равным 12,0 ± 0,1 дня. Показано, что переходы уникальные, запрещенные, первого порядка. Приведена схема распада Tl^{202}. Резюме автора

45592. **Изомеры Sb^{126}. Френц, Мюнцель** (Die Isomere des ^{126}Sb. Fränz I., Münzel H.), Z. Naturforsch., 1958, **13a**, № 1, 53—54 (нем.)

Изотоп Sb^{126} с $T_{1/2}$ 18,8 мин. получается облучением Te дейтронами с E 28 *Мэв* или быстрыми нейтронами. $T_{1/2}$ был приписан Sb^{126} с помощью согласования энергии γ-линии, соответствующей найденной активности с энергией первого возбужденного уровня Te^{126}. С помощью анализа кривой распада найдены активности с $T_{1/2}$ 9 час; 70 мин. и 19 мин., а также ряд активностей с меньшим $T_{1/2}$. $T_{1/2}$ 9 час. и 70 мин. приписаны Te^{127} и Te^{129} соответственно. Показано, что Sb^{126} получается по (n, p)-р-ции. Кроме короткоживущего Sb^{126}, имеется открытый ранее долгоживущий изомер Sb^{126m} с $T_{1/2}$ 6 дней, получающийся как в результате расщепления U, так и из Te по(d, α)-р-ции. Г. Соколик

45593. **Сечение поглощения реакторных нейтронов изотопами Kr^{83}, J^{131}, Xe^{133}. Кеннетт, Тод** (Pile neutron absorption cross-section of ^{83}Kr, ^{131}I and ^{133}Xe. Kennett T. J., Thode H. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, **5**, № 4, 253—258 (англ.)

С помощью масс-спектрометрич. методов измерены сечения р-ции захвата нейтронов из реактора, идущих на Kr^{83}; J^{131} и Xe^{133}. Сечения найдены равными 216 ± 43; 51 ± 40 и 188 ± 89 *барн* соответственно. Резюме авторов

45594. **О реакциях (γ, d). Савицкий, Чиж** (Note on the (γ, d) reactions. Sawicki J., Czyż W.), Nucl. Phys., 1957, **4**, № 2, 248—256 (англ.)

Для объяснения найденного в эксперим. работах большого отношения сечений р-ций (γ, d) и (γ, p) предлагается двухстадийный механизм р-ции (γ, d), предполагающий, что первоначально подающий фотон поглощается одним нуклоном, который захватывает в свою очередь второй нуклон с таким импульсом, чтобы образовать вылетающий дейтрон. Оценки отношения сечений (γ, d) и (γ, p), сделанные на основе этого предположения, качественно согласуются с эксперим. данными. Приводится общий метод расчета выхода и угловых распределений вылетающих дейтронов в борновском приближении, основанный на модели независимых частиц. Результаты расчета используются для обсуждения данных по р-ции $S^{32}(\gamma, d)P^{30}$. Обсуждаются возможные механизмы р-ции (γ, np), также имеющей большое сечение. Б. Юрьев

45595. **Возбуждение характеристического рентгеновского *K*-излучения элементов протонами, дейтронами и α-частицами. Сингх** (Excitation of characteristic K-X-rays from elements by protons, deuterons, and alpha particles. Singh B.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 3, 711—715 (англ.)

Исследовано возбуждение характеристич. *K*-излучения в тонких мишенях Cu и Ag при облучении протонами, дейтронами и α-частицами с энергией 0,4—1,0 *Мэв*. Рентгеновское излучение регистрировалось пропорциональным счетчиком с хорошей разрешающей способностью и 50-канальным анализатором импульсов. Сечение выбивания *K*-электронов вычислено с поправкой на оже-эффект. В. Харитонов

45596. **Реакция (p, n) на литии и основное состояние ядра Be^6. Богданов Г. Ф., Власов Н. А., Калинин С. П., Рыбаков Б. В., Сидоров В. А.**, Атомн. энергия, 1957, **3**, № 9, 204—210

Исследованы спектры нейтронов из р-ций $Li^6(p, n)Be^6$ и $Li^7(p, n)Be^7$ при энергии протонов 9 *Мэв*. Измерения проводились с помощью спектрометра быстрых нейтронов по времени пролета. Обнаружены группы нейтронов р-ции (p, n), соответствующие основному состоянию Be^6, ранее не наблюдавшемуся, и трем нижним состояниям Be^7, а также сплошные спектры нейтронов меньшей энергии, связанные с более сложными р-циями. Энергия р-ции $Li^6(p,n)Be^6$ $Q = -5{,}2 \pm 0{,}2$ *Мэв*. Приведена схема нижних уровней ядер He^6, Li^6 и Be^6. В. Рудаков

45597. **Слабое взаимодействие и четность в ядерной физике. Лунбю, Строт** (Interactions faibles et parité en physique nucléaire. Lundby A., Stroot J.-P.), Inds. atom., 1958, **2**, № 1-2, 27—36 (франц.)

Популярная статья, посвященная несохранению четности в слабых взаимодействиях. Г. С.

45598. **CPT — теорема. Штюккельберг** (Le théorème CPT. Stueckelberg E. C. G.), Inds atom., 1958, **2**, № 1-2, 17—26 (франц.)

Популярное изложение теории двукомпонентного (продольно поляризованного) нейтрино, с помощью которой объясняется эффект несохранения четности. Г. Соколик

45599. **Отсутствие интерференционных эффектов при β-распаде поляризованных ядер Co^{56} и Co^{58}. Амблер, Хейуорд, Хопс, Гудсон** (Absence of interference effects in the β decay of polarized Co^{56} and Co^{58} nuclei. Ambler E., Hayward R. W., Hoppes D. D., Hudson R. P.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 2, 503—505 (англ.)

Производилось измерение углового распределения позитронов при распаде поляризованных ядер Co^{56}. Наблюденный коэф. асимметрии, задающий несохра-

нение четности, α оказался равным $\alpha = 0{,}221 \pm 0{,}021$. Это значение может быть получено теоретически только в том случае, если интерференционный член между гамов — теллеровским и фермиевскими вариантами близок к нулю. Если в β-распаде осуществляется скалярный и тензорный варианты, то одно из возможных объяснений отсутствия интерференционного члена состоит в предположении, что нарушается временная четность. Опыты по измерению βγ-корреляции при распаде Co^{58} свидетельствуют в пользу сохранения временной четности. Двухкомпонентная теория нейтрино, согласно которой нейтрино продольно поляризован вдоль или против движения, не согласуется с предположением, что ферми-переход в Co^{58} соответствует скалярному варианту. Б. Иоффе

См. также: Раздел *Изотопы*

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

45600. О приближенном вычислении сил осцилляторов и эффективных сечений фотоионизации. Вайнштейн Л. А., Яворский Б. М. (Über eine Näherungsrechnung für die Oszillatorstärke und den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation. Wainstein L. A., Jaworski B. M.), Phys. Abhandl. Sowjetunion, 1957, 10, № 1, 64—72 (нем.)
См. РЖХим, 1955, 28239.

45601. Математическое представление периодической системы элементов. Марсон, Цукки (Rappresentazione matematica del sistema periodico degli elementi. Marson L. M., Zucchi V.), Atti. Ist. veneto sci., lettere ed arti. Cl. sci. mat. e natur., 1954—1955 (1955), 113, 215—217 (итал.)
См. РЖХим, 1957, 50384.

45602. Предварительный анализ термов спектра Am I и Am II. Фред, Томкинс (Preliminary term analysis of Am I and Am II spectra. Fred Mark, Tomkins Frank S.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 12, 1076—1087 (англ.)
При помощи 30-футового спектрографа измерены длины волн 3000 линий в спектре Am. Произведено сравнение интенсивностей линий в различных источниках и произведено разбиение большинства линий на дуговые и искровые. Для многих линий измерены изотопич. смещение и сверхтонкая структура. В статье приведены только классифицированные линии. 173 линии принадлежат Am II и обусловлены переходами между 5 нечетными и 63 четными уровнями. 112 линий Am I связаны с 12 нечетными и 39 четными уровнями. Основные состояния Am II и Am I соответственно $5f^7 7s$ и $5f^7 7s^2$. Ионизационный потенциал Am I равен 6,0 *эв*. Большинство уровней не идентифицировано, но, по-видимому, они принадлежат конфигурации $5f^6 6d$. Разность энергии связи между $5f^7$ и $5f^6 6d$ на 10 000 *см*$^{-1}$ меньше в случае Am по сравнению с разностью для тех же конфигураций Eu, чем и обусловлены более высокие валентности 5*f*-элементов по сравнению с 4*f*-элементами. Отношение ядерных магнитных моментов Am^{241} и Am^{243} равно 1,008. Резюме авторов

45603. Форма и ширина спектральных линий в электрической дуге постоянного тока. Китаева В. Ф., Соболев Н. Н., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 302—320
См. РЖХим, 1956, 42270.

45604. Определение концентраций атомов металлов в плазме дуги постоянного тока, горящей при пониженном давлении. Никонова Е. И., Прокофьев В. К., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 298—301
При расчете конц-ий атомов значения сил осцилляторов взяты из литературных данных. Сделано допущение, что в пределах видимого диаметра светящегося облака дуги найденные конц-ии представляют некоторые «эффективные» числа атомов в 1 *см*³ плазмы. Исследования проводились с Fe, Cr, Al, Mn, Ca и Sn. Найдено, что в среднем конц-ия атомов этих элементов составляет 0,5—4% от общего числа частиц плазмы дуги в условиях эксперимента (давл. $\sim$ 200 *мм*, $T \sim 3000°$ K). Одновременно установлено, что для Cr I λ 4254 A наиболее достоверной является величина $f \approx 0{,}089$. В. К. П.

45605. Отношение сил осцилляторов составляющих резонансных мультиплетов алюминия, таллия, хрома, марганца, молибдена и ионов бария, кальция и стронция. Никонова Е. И., Прокофьев В. К., Оптика и спектроскопия, 1956, 1, № 3, 290—297
Метод крюков Рождественского применен для измерения относительных сил осцилляторов в первых резонансных дублетах Al I, Ca II, Sr II и Ba II и триплетах Cr I, Mn II и Mo I. Измерения проводились в плазме электрич. дуги постоянного тока, горящей при пониженном давлении. Исследуемые элементы вводились в канал положительного электрода в виде соли или сплава. В работе использован большой трехпризменный спектрограф с $f = 2$ *м*. Ниже перечислены элементы, исследованные линии (в скобках), измеренное и теоретич. отношение сил осцилляторов: Ca II (3933,7—3968,5) 196 (±1,4%); 2; Sr II (4077,5—4215,5) 1,92 (±1,0%); 2; Ba II (4554,0—4934,0) 1,98 (±1,%); 2; Al I (3944,0—3961,5) 0,99 (±1,0%); —; Tl I (3775,7—5350,5) 0,91 (±1,0%); —; Cr I (4289,7—4274,8—4254,3) 4,96 : 7,06 : 9; 5 : 7 : 9; Mo I (3903,1—3864,3—3798,4) 4,86 : 6,93; 9; 5 : 7 : 9; Mn I (4034,49—4033,07—4030,76) 3,73 : 5,80 : 8; 4 : 6 : 8; Для Tl I произведен пересчет измерений Г. С. Кватера (Ж. эксперим. и теор. физики, 1941, 11, 421). В. К. П.

45606. Уширение спектральных линий и сила осцилляторов благородных газов. Фурсов В. С., Оганов М. Н., Стриганов А. Р. (Die Verbreiterung der Spektrallinien und die Oszillatorstärke von Edelgasen. Fursow W. S., Oganow M. N., Striganow A. R.), Phys. Abhandl. Sowjetunion, 1957, 10, № 1, 97—100 (нем.)
Перевод. См. РЖХим, 1955, 45240.

45607. Определение эффективных сечений ударов второго рода из сенсибилизированной флуоресценции. Фриш С. Э., Краулина Э. К. (Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für Stöße zweiter Art aus der sensibilisierten Fluoreszenz. Frisch S. E., Kraulinja E. K.), Phys. Abhandl. Sowjetunion, 1957, 10, № 1, 73—77 (нем.)
Перевод. См. РЖХим, 1956, 101.

45608. Влияние аргона и неона на линию 2536,52 A ртути. Михелс, Клёйвер, Касл (The influences of argon and neon on the 2536.52 A line of mercury. Michels A., Kluiver H. de, Castle B.), Physica, 1957, 23, № 12, 1131—1142 (англ.)
В поглощении исследовался контур линии Hg 2536,52 A в присутствии Ar (давл. до 1000 *атм*) и Ne (до 1500 *атм*). В присутствии Ar появляются 2 сателлита с фиолетовой стороны на расстояниях 86 и 170 *см*$^{-1}$. С ростом давления их интенсивность возрастает, причем для внешнего сателлита быстрее. При большом давлении основная линия полностью вуалируется. С красной стороны интенсивность монотонно падает как $\Delta\nu^{-3/2}$, переходя постепенно к закону $\Delta\nu^{-4/2}$ При т-рах 50 и 105° контуры линии практически одинаковы. С увеличением давления главный максимум смещается в красную сторону немного быстрее, чем по линейному закону. Сателлиты сначала смещаются вместе с основной линией, а при больших

давлениях остаются на месте. По полному поглощению определена сила осциллятора, которая возрастает с ростом давления. Контур линии за вычетом сателлитов сопоставляется со статистич. теорией Куна и Моргенау для уширения при ван-дер-ваальсовом взаимодействии. По эксперим. данным определены параметры взаимодействия, которые хорошо согласуются с известными теоретич. оценками. Однако отношение полуширины линии к сдвигу главного максимума составляет 1,55 вместо теоретич. значения 2,8. При возмущении ртути Ne с фиолетовой стороны появляется очень широкий второй максимум в контуре линии. При высоком давлении его интенсивность превышает интенсивность главного максимума. Главный максимум смещается при умеренном давлении в красную сторону, а при большом давлении смещение переходит в фиолетовое. В красном крыле интенсивность спадает по дисперсионному закону. Сила осциллятора довольно быстро падает с ростом давления. Л. Вайнштейн

45609. **Сверхтонкая структура и идентификация некоторых линий празеодима. Белянин В. Г.,** Оптика и спектроскопия, 1958, **4,** № 2, 264—266

С разрядной трубкой с полым катодом и эталоном Фабри — Перо, скрещенным с дифракционным спектрографом ДФС-3, измерена сверхтонкая структура ряда линии спектра Pr I и Pr II. Используя дополнительно результаты работ, опубликованных ранее (White H., Phys. Rev., 1929, **34,** 1397; Rosen N. и др., Phys. Rev., 1941, **60,** 722), получены данные по идентифицированию линий Pr II. Н. Яшин

45610. **Исправления к статье: Брандт «Энергия торможения и валентные состояния»** (Correction. Brandt Werner), Phys. Rev., 1957, **105,** № 6, 1933 (англ.)

К РЖХим, 1957, 53638.

См. также: Периодич. системы 45580

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

45611. **К статистическому приближению квантовомеханической проблемы многих частиц. I. II. Ладаньи** (Zur statistischen Näherung des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik. I. II. Ladányi K.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7,** № 1, 161—166; № 2, 267—272 (нем.; рез. русск.)

I. Автор исследует рассмотренное Макке (РЖФиз 1956, 33748; 1957, 732) статистич. приближение квантовомеханич. проблемы многих частиц в случае любого числа частиц. Показано, что лишь при наличии очень большого числа частиц выражение для энергии совпадает с известным выражением энергии статистич. теории. Б. Новожилов

II. Одночастичные собственные функции системы многих частиц апроксимируются вариационным приемом, с помощью которого из выражения энергии по Хартри — Фоку соответствующее статистич. выражение может быть выведено и для случая относительно малого числа частиц. Доказано также, что обобщение метода при пренебрежении вейцзекеровским членом доставляют ур-ния Блоха (Bloch F., Z. Phys., 1933, **81,** 363). Из резюме автора

45612. **Сверхсопряжение в полуэмпирическом методе антисимметризованных молекулярных орбит. Морита** (Hyperconjugation in the semiempirical ASMO method. Morita Toshifumi), J. Chem. Phys., 1957, **27,** № 6, 1442 (англ.)

Краткое сообщение о применении полуэмпирич. метода Паризера и Парра к рассмотрению явления сверхсопряжения в молекулах толуола и этилена. Т. Ребане

45613. **О физической интерпретации релятивистских поправок Пенфильда и Затскиса к ван-дер-ваальсовым силам. Пауэр, Цинау** (On the physical interpretation of the relativistic corrections to the Van der Waals force found by Penfield and Zatskis. Power E. A., Zienau S.), J. Franklin Inst., 1957, **264,** № 5, 403—407 (англ.)

Показано, что поправка к ван-дер-ваальсовым силам, найденная в работе (РЖФиз, 1958, 2660), при $R \gg \lambda$(макс) несущественна и уже содержится в работе Казимира и Польдера. (Casimir H. B. G., Polder D., Phys. Rev., 1948, **73,** 360). При $R \ll \lambda$(макс.) эта поправка гораздо меньше ван-дер-ваальсовых сил. Указывается, что приближенный лагранжиан системы двух осцилляторов, использованный Пенфильдом и Затскисом, может давать правильные результаты только при $R \ll \lambda$(макс.). В этой области следует учитывать также перекрывание электронных облаков молекул. Е. Никитин

45614. **Электронная энергия молекул LiH и BeH+. Миллер, Фридман, Херст, Матсен** (Electronic energy of LiH and BeH+. Miller James, Friedman R. H., Hurst R. P., Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27,** № 6, 1385—1387 (англ.)

По методу валентных связей произведены расчеты основных электронных состояний молекул LiH и BeH+ (при равновесном межъядерном расстоянии). Максим. число учтенных валентных схем в случае LiH составляет двадцать, а в случае BeH+ — десять. Наилучшие вычисленные значения энергии равны (в *эв*): —217,02 (LiH) и —402,51 (BeH+). Соответственные эксперим. значения: —219,71 и —406,64. Результаты расчета показывают, что практически те же значения энергии получаются при учете только шести валентных структур, в которых 1*s*-электроны металла остаются невозбужденными. Вычислены также энергии возбуждения первого электронного перехода (в *эв*): 3,18 (LiH) и 5,22 (BeH+). Эксперимент соответственно: 3,66 и 5,40. Т. Ребане

45615. **Электронная структура пиримидинов, входящих в состав нуклеиновых кислот и родственных антиметаболитов, встречающихся в химиотерапии рака. Пюльман, Пюльман** (Structure électronique des pyrimidines entrant dans la constitution des acides nucléiques et des antimétabolites apparentés intervenant en chimiothérapie anticancéreuse. Pullman Alberte, Pullman Bernard), C. r. Acad. sci., 1958, **246,** № 4, 611—614 (франц.)

Результаты расчета мол. диаграмм урацила, тимина, цитозина, 2-тиоурацила, 6-азатимина. Д. Б.

45616. **Молекула N_2O_4 и новый тип химической связи. Коулсон, Дюшен** (La molécule N_2O_4 et un nouveau type de liaison chimique. Coulson C. A., Duchesne Jules), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1957, **43,** № 8, 522—532 (франц.; рез. англ.)

С целью выяснения электронной структуры N_2O_4 **(I)** произведен расчет силовых постоянных I с использованием опытных значений частот колебаний при потенциальной функции, в которой опущены члены, соответствующие взаимодействиям групп NO_2. Найдены силовые постоянные (10^5 *дн/см*): вал. кол. NN 1,29, вал. кол. NO 11,68, деф. кол. ONO 1,20. Последние два значения практически совпадают с найденными для NO_2 **(II)** (12 и 1,15), также как и расстояния NO и угол ONO в I и II. Силовая постоянная NN очень мала и соответствует энергии диссоциации 12,875 *ккал/моль* и очень большому расстоянию 1,75 A. Аналогичная слабая связь имеется, по-видимому, в N_2O_3 и N_2O_2. При построении структуры I авторы исхо-

дят из следующей модели II: из 9 электронов (по 2 от атомов O и пяти s^2p^3-электронов N) две пары дают σ-связи NO, третья является неподеленной парой N (на гибридной sp^2-орбите), а из трех π-электронов — 2 находятся на связывающей орбите P^2 и один — на орбите Q (орбита R несвязывающая и пустая). При сближении 2 групп NO_2 π-электроны двигаются в поле всех 6 ядер и возникает частичная π-связь, но без σ-связи (называемая авторами «моно-π-связью»). Порядок этой π-связи оценивается из значения расстояния в 0,4. Образование такой связи объясняет малую энергию диссоциации и малую силовую постоянную и сохранение параметров групп NO_2. Из π-орбит групп NO_2 возникают новые орбиты $P \pm P$, $Q \pm Q$, $R \pm R$. Электроны находятся на орбитах $(P+P)^2\,(P-P)^2\,(Q+Q)^2$. σ-Электроны (из неподеленных пар) не участвуют в связи, так как они должны были бы расположиться на разрыхляющей $(Q-Q)$-орбите.

М. Дяткина

45617. Теоретическое рассмотрение механизма переноса заряда в процессе ароматического замещения в приближении метода молекулярных орбит. Фукуи, Йонэдзава, Нагата (MO — theoretical approach to the mechanism of charge transfer in the process of aromatic substitutions. Fukui Kenichi, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1247—1259 (англ.)

По методу МО исследуется механизм ароматич. замещения. В основе рассмотрения лежит гипотеза, согласно которой присоединяющийся реагент и замещаемый атом в переходном комплексе образуют «псевдоатом», обладающий орбитой π-типа. Сверхсопряжение этой π-орбиты с π-орбитами ароматич. молекулы учитывается в рамках простого метода МО ЛКАО. Подробно исследуется зависимость π-заряда q_h псевдоатома от его кулоновского интеграла h и от резонансного интеграла связи псевдоатома с ближайшим атомом ароматич. молекулы (γ). Приводятся двумерные диаграммы зависимости q_h от h и γ для случаев электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения в бензоле. Все диаграммы имеют особенности в одной или двух точках, где γ равняется нулю, а h равняется энергии верхней занятой или низшей свободной орбиты ароматич. молекулы. С помощью этих диаграмм исследуется форма пути р-ции в плоскости (h, γ) для всех трех типов замещения. Электрофильное замещение может иметь место только тогда, когда низший незанятый уровень энергии изолированного электрофильного реагента лежит ниже высшего занятого уровня ароматич. молекулы. В то же время нуклеофильная р-ция происходит только тогда, когда энергия высшей занятой орбиты изолированного нуклеофильного реагента лежит выше низшего незанятого уровня ароматич. молекулы. В случае радикального замещения подобные ограничения не налагаются. В заключение производится сопоставление различных характеристик реакционной способности ароматич. молекул (электронной плотности на верхней занятой или низшей незанятой МО ароматич. молекулы; энергии сверхсопряжения в переходном комплексе, вычисленной в различных приближениях и др.).

Т. Ребане

45618. Электронная структура иона $[FHF]^-$. Хамано (The electronic structure of the hydrogen fluoride ion. Hamano Hidekazu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 741—744 (англ.)

С целью теоретич. исследования природы водородной связи произведен расчет основного электронного состояния симметричного линейного иона $[FHF]^-$ по методу самосогласованных МО (в приближении ЛКАО). Используются аналитич. приближенно самосогласованные АО фтора (Brown F. W., Phys. Rev., 1933, 44, 214). При вычислении некоторых сложных одно- и двухцентровых интегралов используются простые слейтеровские орбиты. Возмущением 1s-орбит атомов F в ионе пренебрегается. Найдены самосогласованные МО и их энергии связи. Наименьшая из последних (теоретич. значение 1-го потенциала ионизации) равна 15,99 *эв*. Дано представление электронной структуры иона $[FHF]^-$ посредством эквивалентных локализованных орбит, показывающее, что орбиты атомов фтора, участвующие в образовании связей FH, носят почти чистый p-характер. Найдено следующее распределение электронного заряда: $F^{-0,78}H^{0,56}F^{-0,78}$.

Т. Ребане

45619. Энергия гидратации с точки зрения электронной теории. (II). Расчет для иона $(H_3O)^+$ по методу SCF. Комацу, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 98, 13—25 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 23836.

45620. Энергии связей и распределение зарядов в кратных связях C—C. Зинн (Bindeenergien und Ladungsverteilung der C—C-Mehrfachbindungen. Sinn Hansjörg), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 989—992 (нем.)

Предлагается вычислять энергию связи C—C данного типа по ф-ле $U = C + Q/(1+S^2) + PS/(1+S^2)$, в которой S обозначает интеграл перекрывания вдоль связи C—C при данном типе гибридизации АО атома углерода, C — кулоновское взаимодействие ядер, экранированных невалентными электронами, а Q и P — эмпирич. параметры, постоянные для данного типа связи. Полная энергия кратной связи находится как сумма энергий составляющих связей (кулоновское взаимодействие ядер должно входить в сумму, разумеется, один раз). Найденные по данным для этана (I) и этилена (II) параметры P и Q дают возможность вычислить равновесные расстояния C—C для кумулена (III) и ацетилена (IV): 1,32 и 1,19 А, что следует сравнить с эксперим. величинами 1,31 ± 0,02 и 1,20 ± ± 0,02 А. Качеств. рассмотрение распределения электронной плотности для I—IV приводит к выводу, что у IV должен быть большой (по сравнению I—III) квадрупольный момент, обусловленный сдвигом π-электронов к центру тройной связи. Это заключение подтверждается сильной сольватацией связи —C≡C—, обнаруживаемой при диализе, а также сравнительно сильной активностью связи —C≡C— при нуклеофильном замещении.

Е. Никитин

45621. Проблема валентного угла в теории химической связи. Артман (Valenzwinkelprobleme in der Theorie der chemischen Bindung. Artmann Kurt), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 860—865 (нем.)

Изложение идей автора, подробно развитых в опубликованных ранее статьях (K. Artmann, Z. Naturforsch., 1946, 1, 426; РЖХим, 1955, 8996; 1956, 124, 18481, 28171.

Д. В.

45622. Электроотрицательность элементов. Чэнь Жун-ти, Чжоу-Цзо-сян, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 24, 753—758 (кит.)

Обзор. Библ. 40 назв.

45623. Шкала электроотрицательности, основанная на величине электростатических сил. Олред, Рохов (A scale of electronegativity based on electrostatic force. Allred A. L., Rochow E. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 4, 264—268 (англ.)

Предлагается новая шкала электроотрицательности (ЭО) элементов. Мерой ЭО атома является величина электростатич. силы $e^2Z(\text{эфф.})/r^2$ между электроном и экранированным ядром с зарядом $eZ(\text{эфф.})$ на расстоянии r, равном ковалентному радиусу атома (в ат. ед.). Электроотрицательность χ, определяемая равенством $\chi = 0{,}359\,Z(\text{эфф.})/r^2 + 0{,}744$, в котором $Z(\text{эфф.})$ вычисляется по правилам Слейтера, приблизительно совпадает с ЭО по Паулингу. Небольшие различия между

ними объясняются, по-видимому, тем, что ЭО атома, вообще говоря, зависит от его валентного состояния. Новое определение электроотрицательности соответствует, в частности, экспериментально обнаруженному увеличению ЭО углерода при возрастании s-характера связи C—H (этан, этилен, ацетилен). Предложенное определение ЭО отличается от определения Горди (Gordy W., Phys. Rev., 1946, 69, 604), но приближенно согласуется с ЭО Сандерсона, основанной на «отношении стабильности». В соответствии с новой шкалой ЭО элементов групп IIIB — IVB четвертого периода оказываются больше ЭО соответствующих элементов третьего периода. Для элементов переходных групп $\chi(Fe) < \chi(Co) < \chi(Ni) = \chi(Cu)$ увеличение ЭО в этом ряду, в общем, согласуется с увеличением стабильности соответствующих комплексов независимости от лигандов. Е. Никитин

45624. **Исправление к статье. Херст, Миллер, Матсен «Дипольный момент гидрида лития»** (Erratum. Hurst R. P., Miller James, Matsen F. A.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1424 (англ.)

К РЖХим, 1957, 76376

45625. **Влияние свободных валентностей на химические свойства азауглеродов и углей. Габор** (The effect of free valencies on the chemical properties of azacarbons and carbons. Gabor T.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 2, 135—149 (англ.)

Обугливанием мочевиноформальдегидной смолы получены азауглероды (АУ) с содержанием N ~ 30%; после активации при 400, 600 и 800° в атмосфере N_2, O_2 или NH_3 изучены свойства поверхности АУ (адсорбция HCl и NaOH из 0,02 н. и J_2 из ~ 0,07 н. водн. р-ров, р-ции с CH_3J в ацетоновом р-ре и с 2-винилпиридином в бензольном или водн. р-ре). Показано, что АУ проявляют лишь слабую основность, что объяснено предположением о внедрении атомов азота в шестичленные ароматич. кольца АУ и возникновением положительных дырок в π-полосе электронной структуры АУ в ходе пиролиза вследствие спаривания π-электронов АУ с остающимися при пиролитич. отщеплении атомов H и заместителей неспаренными σ-электронами АУ. Указанный механизм $\pi \rightarrow \sigma$-переходов, выдвинутый ранее (Mrozowski S., Phys. Rev., 1952, 85, 609—620; 86, 1056) и подтвержденный измерениями термо-э.д.с., коэф. Холла, электропроводности и парамагнитного резонансного поглощения углей, применен к объяснению хинонного характера углей различного происхождения, их адсорбционных свойств (легкость окисления, трудность гидрогенизации), а также усиливающих свойств саж. З. Высоцкий

45626. **Аномальное вращение атома водорода вокруг кислорода при чисто электронных ударах молекул воды. Хориэ, Нагура, Оцука** (Horie Tadao, Nagura Takayuki, Otsuka Masamoto), Oë буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, 26, № 1, 1—7 (японск.)

См. РЖХим, 1958, 10290, 10291, 10292

45627. **Масс-спектроскопическое исследование продуктов разряда в парах воды. Лавровская Г. К., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л., Танцырев Г. Д.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 641—644

На масс-спектрометре для определения свободных радикалов и атомов производилось исследование продуктов тлеющего разряда в парах воды. Поток частиц из разряда направлялся в ионизационную камеру масс-спектрометра через пирексовую диафрагму в виде мол. потока соосного с образующимся ионным пучком. Мол. поток модулировался заслонкой для учета фона. При давлении паров воды в разряде 0,5—1,5 *мм* рт. ст. удавалось наблюдать радикалы H и OH. При повышении давления до 3 *мм* рт. ст. регистрировались также атомы O, причем парц. давления различных радикалов, рассчитанные на основании предварительной градуировки прибора по атомам H и O, оказались равными для H, O и OH соответственно: 0,06, 0,06 и 0,03 *мм* рт. ст. Предложен возможный механизм образования O в разряде при повышенном давлении: $OH^+ + H_2O \rightarrow O + H_3O^+ + 58$ *ккал/моль* и $OH + H_2O^+ \rightarrow O + H_3O^+ + 47$ *ккал/моль*. Е. Франкевич

45628. **Электронографическое исследование строения молекул галогенидов элементов II группы периодической системы Менделеева. Акишкин П. А., Спиридонов В. П.**, Кристаллография, 1957, 2, № 4, 475—483 (рез. англ.)

Секторным методом проведено электронографич. исследование строения молекул галогенидов II группы периодич. системы в газообразном состоянии. Полученные данные показали, что все исследованные молекулы обладают линейным строением. Межатомные расстояния (в A) для фторидов, хлоридов, бромидов и йодидов соответственно равны: Be 1,40; 1,75; 1,91; 2,18; Mg 1,77; 2,18; 2,34; —; Ca 2,10; 2,51; 2,67; 2,88; Sr 2,20; 2,67; 2,82; 3,03; Ba 2,32; 2,82; 2,99; 3,20; Zn 1,81; 2,05; 2,21; 2,38; Cd 1,97; 2,21; 2,37; 2,55; Hg —; 2,29; 2,41; 2,59; с точностью ±0,02—0,03. Используя ур-ние Шумейкера — Стивенсона (при коэф. $\beta = 0,06$), авторы рассчитали ковалентные радиусы элементов II группы: Be 0,85, Mg 1,29, Ca 1,64, Sr 1,79, Ba 1,96, Zn 1,14, Cd 1,30, Hg 1,33 A. М. Полтева

45629. **Электронографическое исследование строения тримера хлористой меди. Ван Цзи-сян, Шумейкер** (An electron diffraction investigation of the structure of cuprous chloride trimer. Wong Chi-hsiang, Schomaker Verner), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 358—360 (англ.)

Получены электронограммы паров хлористой меди, состоящих в условиях опыта в основном из тримера. С опытными данными согласуется модель тримера в виде плоского 6-членного кольца из чередующихся атомов Cu и Cl с расстояниями Cu — Cl 2,160 ± 0,015 A и углами ∠ Cu — Cl — Cu ~ 90° и ∠ Cl — Cu — Cl ~ 150° и большой амплитудой симм. деф. колебаний. М. Полтева

45630. **Усовершенствованный метод анализа данных по дифракции электронов и его приложение к расчету молекулы CCl_4. Бартелл, Брокуэй, Швендеман** (Refined procedure for analysis of electron diffraction data and its application to CCl_4. Bartell L. S., Brockway L. O., Schwendeman R. H.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1854—1859 (англ.)

Описан усовершенствованный метод анализа данных по дифракции электронов молекулами в газообразном состоянии, который компенсирует явления интерференции, возникающей при внеядерном рассеянии. Метод применен к молекуле CCl_4 с использованием новых уточненных опытных данных, полученных для этой молекулы по секторному методу. Проведена оценка влияния ангармоничности колебаний на измерение межъядерных расстояний и влияния неточности борновского приближения на измерения амплитуд колебаний. Межатомное расстояние C — Cl равно 1,760 ± 0,004. М. Полтева

45631. **Дополнительное исследование молекулярной структуры 1,3,5,7-циклооктатетраена методом электронной дифракции. Бастиансен, Хедберг, Хедберг** (Reinvestigation of the molecular structure of 1,3,5,7-cyclooctatetraene by electron diffraction. Bastiansen O., Hedberg Lise, Hedberg Kenneth), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1311—1317 (англ.)

На описанной ранее аппаратуре (РЖХим, 1956, 13316) исследовалась молекулярная структура 1,3,5,7-циклооктатетраена. Результаты измерений обрабаты-

вались способом наименьших квадратов. Результаты: симметрия D_{2d}, длины связей C = C 1,334 ± 0,001 A, 1,462 ± 0,001 A, C—H 1,090 ± 0,005 A, валентные углы ∠ C=C—C 126,46 ± 0,23°, C=C—H 118,3° ± 5,9°, $a_{C=C} = {}^1/_2 \langle \delta l^2 \rangle_{C=C} = (103 \pm 7) \cdot 10^{-5}$, $a_{C-C} = (147 \pm 10) \cdot 10^{-5}$, $a_{C_1 \ldots C_3} = (256 \pm 13) \cdot 10^{-5}$, $a_{C_1 \ldots C_4} = (530 \pm 100) \cdot 10^{-5}$, $a_{C \ldots H} = (327 \pm 36) \cdot 10^{-5}$, $a_{C_2 \ldots H} = (520 \pm 110) \cdot 10^{-5}$, $a_{C_3 \ldots H} = (640 \pm 180) \cdot 10^{-5}$. В. Цукерман

45632. Полуэмпирические функции потенциальной энергии. II. Основные двухатомные молекулы. Чжэнь Гань-ши, Геллер, Фрост (Semiempirical potential energy functions. II. General diatomic molecules. Chen Paul Shih Kan, Geller Murray, Frost Arthur A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 828—829 (англ.)

Предлагается потенциальную энергию гидридов двухатомных молекул (ГДМ) и молекул с одинаковыми атомами (МОА) записывать в виде $V = \exp(-aR) \cdot (c/R - b)$, где R — межатомное расстояние, $a = p/R_e$, $b = D_e(1 + p)\exp p$, $c = D_e R_e p \exp p$, $p = (1 + k_e R_e^2 / D_e)^{1/2} - 1$. Принимая c равным произведению эффективных зарядов ядер Z, проводится сравнение Z, для ГДМ и МО, которые достаточно удовлетворительно согласуются. Часть I см. РЖХим, 1956, 15269.

А. Мальцев

45633. Экспериментальное определение относительных вероятностей переходов в двухатомных молекулах. II. Система Свана ($^3\Pi_u$—$^3\Pi_g$) молекулы C_2. Филлипс (Laboratory determination of relative transition probabilities of diatomic molecules. II. The Swan system ($^3\Pi_g$—$^3\Pi_u$) of the C_2 molecule. Phillips John G.), Astrophys. J., 1957, **125**, № 1, 153—162 (англ.)

В связи со значительными расхождениями между вероятностями переходов ряда полос системы Свана молекулы C_2, определенных как теоретически, так и экспериментально, предпринято исследование интенсивности вращательных линий в наиболее интенсивных полосах 1—0, 2—1, 0—0, 1—1, 0—1 и 1—2 с помощью прибора высокого разрешения. Источником спектра служила горячая зона угольной печи сопротивления. Показано, что при т-ре ~ 3000° К условия в печи достаточно близки к термодинамич. равновесию и что самопоглощение при этом не имеет места. Определение вероятностей переходов производилось путем их подбора для лучшего совпадения вычисленных кривых интенсивности с экспериментальными. Вводилась поправка на изменение конц-ии излучаемых молекул со временем. Определены следующие значения относительных вероятностей переходов: 0,248 (1—0); 0,407 (2—1); 1,000 (0—0); 0,470 (1—1); 0,413 (0—1); 0,529 (1—2). Предполагается, что полученные данные содержат систематич. ошибку, являющуюся функцией длины волны. Часть I см. РЖХим, 1954, 49391; 1955, 9003. В. Юнгман

45634. Понижение значений интегралов F^k, тетрагональные возмущения и влияния усредненного окружения на спектры отражения комплексов Ni(2+). Бострун, Йёргенсен (The decrease of F^k-integrals, tetragonal perturbations and effects of average environment in the reflection spectra of nickel (II) complexes. Bostrup Ole, Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1223—1231 (англ.)

Измерены спектры отражения кристаллов 25 парамагнитных комплексов Ni(2+). Отмечается сходство спектров кристаллов со спектрами р-ров. Из данных по положению полос вычислены значения параметров Δ, β_1 и β_2. Найдено, что β_1 и β_2 (а следовательно, и F^i) уменьшаются с увеличением ковалентного характера связей и составляют ~ 15—40% их значений для свободного иона. Полученные данные свидетельствуют о приложимости в пределах ±2% правила «усреднения окружения» для смешанных комплексов к исследованным, если известны значения Δ для лигандов, входящих в координационную сферу. Влияние атомов и атомных групп, расположенных за пределами координационной сферы, мало и наиболее ощутимо для аквокомплексов, что связывается с изменением поляризации слабо связанных молекул воды. Влияние тетрагон. возмущений на спектры также оказалось весьма незначительным. В. Алексанян

45635. Измерения флуоресценции паров антрацена. Хердтль, Шарман (Fluoreszenzmessungen an Anthracendampf. Härdtl K. H., Scharmann A.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 9, 715—719 (нем.)

Исследованы интенсивность, длительность, поляризация и спектр флуоресценции (Ф) паров антрацена (I) при УФ-освещении. Измерения производились при давл. > 0,03 торра, при котором средняя длина пути свободного пробега молекул I меньше размеров кюветы. Интенсивность Ф I с увеличением давления его паров сначала растет благодаря увеличению поглощения, а затем падает из-за концентрационного тушения, константа которого равна ~ 300 *л/моль см.* Средняя длительность Ф I при низком давлении равна (4,3 ± 0,5) · 10^{-9} сек. и хорошо совпадает с измерениями тонких испаренных слоев кристаллич. I. Длительность Ф I растет при увеличении давления из-за вторичной Ф, достигает максимума при конц-ии I (1—10) · 10^{-5} *моль/л* и падает при дальнейшем увеличении конц-ии. Это падение времени жизни возбужденных молекул связано с динамич. тушением при образовании нефлуоресцирующего ассоциата. Энергия ассоциации, вычисленная из зависимости тушения от т-ры, равна 5 *ккал/моль*. Радиус поперечного сечения для р-ции образования димеров равен 5 A, т. е. того же порядка, что и размеры молекул I. Ф паров I при возбуждении поляризованным светом неполяризована, что противоречит данным Зуппе (Suppe F., Z. Phys., 1939, **113**, 281). Появление линейчатой структуры в спектре Ф I при низком давлении, обнаруженной ранее (Pringsheim P., Ann. Acad. Warsaw, 1938, **5**, 29), может быть вызвано поглощением не в длинноволновом (3640 A), а во втором максимуме (3590 A).

В. Ермолаев

45636. Межмолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии. Кокубун (Zwischenmolekularer Protonenübergang im angeregten Zustand. Kokubun Hiroshi), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **13**, № 5-6, 386—388 (нем.)

Исследовались спектры флуоресценции (Ф) акридина (I) в бензоле в присутствии уксусной к-ты (II) (возбуждение в области поглощения I). I в чистом бензоле флуоресцирует очень слабо. Интенсивность Ф I растет с увеличением конц-ии II почти параллельно образованию водородной связи (ВС) между ними. Спектр Ф не зависит от конц-ии II, он очень похож на спектр иона I в водн. р-ре. Кроме того, в спектре Ф имеется более слабый коротковолновый компонент, расположенный в той же области, что и Ф акридина в щел. водн. р-ре. При добавлении в бензол спирта как донора протона остается только коротковолновый компонент. Считается, что в основном состоянии I связан ВС с II; в возбужденном состоянии I становится более основным и происходит перенос протона от II к I с образованием пары ионов. Длинноволновый компонент Ф излучается ионом I, а коротковолновый — молекулой I, находящейся в ВС с II.

В. Ермолаев

45637. Влияние водородной связи на флуоресценцию π-электронной системы. III. Тушение флуоресцен-

при некоторых гетероциклов, содержащих азот, вызываемое образованием водородной связи. Матага, Цуно (Hydrogen bonding effect on the fluorescence of π-electron system. III. Fluorescence quenching of some nitrogen heterocycles caused by hydrogen bond formation. Mataga Noboru, Tsuno Shizuyo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 711—715 (англ.)

Исследовалось влияние водородной связи (ВС) на флуоресценцию (Ф) и поглощение акридина (I), 3,6-диаминоакридина (II) и 3,6-*бис*-диаминоакридина (III) в неполярных р-рителях при добавлении доноров протона (фенол, нафтол, анилин, пиррол и др.). Спектры поглощения I—III при добавлении доноров протона сдвигаются в красную сторону, по ним можно вычислить константы равновесия образования ВС в основном состоянии. I не флуоресцирует в неполярных р-рителях, его Ф не появляется также при добавлении фенола. Выход Ф II и III уменьшается в присутствии фенола, нафтола, анилина и пиррола и, наоборот, увеличивается при добавлении бензилового спирта и β-фенилэтилового спирта. Причину этого авторы видят в том, что в первом случае (тушение) ВС, образующаяся между II и III и добавками, способна к сопряжению с π-электронной системой, в то время как во втором случае (возгорание) она изолирована σ-связью от π-системы. Тушение Ф донорами протона не зависит от вязкости, что указывает на невозможность объяснения тушения диффузионными динамич. процессами. Причиной безызлучательной деградации энергии возбуждения при наличии ВС авторы считают делокализацию π-электронов через ВС, в особенности в возбужденном состоянии. Часть II см. РЖХим, 1958, 13497. В. Ермолаев

45638. **Спектры флуоресценции нефтяных фракций. Михул, Русчор, Поп** (Les spectres de fluorescence des pétroles lampants. Mihul C., Ruscior C., Pop V.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 562—564 (франц.)

Изучались спектры флуоресценции (Ф) четырех высококипящих нефтяных фракций: I 204—272° (парафиновая), II 207—282° (асфальтовая), III 200—285° (асфальтовая) и IV 200—287° (парафиновая) при возбуждении полным светом ртутной лампы. Спектры Ф всех чистых фракций расположены в области 3150—5000 А. По мере перехода от I фракции к IV спектр сдвигается в длинноволновую сторону. Спектры фракций III и IV сдвигаются в длинноволновую сторону также при переходе от разб. (0,01%) к конц. р-ру (100%). Ф исследованных фракций в области 3150—3700 А приписывается нафталину и его производным, которых больше в асфальтах, чем в парафинах. Более длинноволновая Ф считается обусловленной фенантреном и другими многоядерными углеводородами. В. Ермолаев

45639. **Спектры поглощения и люминесценции кетонов. Бензофенон, *n,n'*-дихлорбензофенон, ацетофенон, бензальдегид, диацетилбензол, флуоренон и антрон в твердых растворах. Дёрр** (Absorptions- und Lumineszenzspektren von Ketonen. Benzophenon, p,p'-Dichlorbenzophenon, Acetophenon, Benzaldehyd, Diacetylbenzol, Fluorenon und Anthron in fester Lösung. Dörr Fritz), Z. Elektrochem., **1957, 61, № 8, 950—956** (нем.)

Фотоэлектрически измерены спектры поглощения и люминесценции бензофенона (I), *n,n'*-дихлор-I (II), ацетофенона (III), бензальдегида (IV), диацетилбензола (V), антрона (VI), флуоренона (VII) и циклопентанона в твердых р-рах в метилциклогексане + + пентан (2 : 1), этаноле (95%) и метаноле + вода (4 : 1) при 100 и 300° К. Длинноволновые малоинтенсивные полосы поглощения указанных соединений (25 000—32 000 *см*$^{-1}$, lg $\varepsilon \sim$ 1,5—2,5), свойственные карбонильной группе, обусловлены возбуждением несвязанного *p*-электрона кислорода (*n* — π-переходы см. Kasha M., Disc. Faraday Soc., 1950, Sept. 14). Эти полосы у III—V очень похожи по структуре и интенсивности друг на друга и на спектр р-ра формальдегида в изопентане. Сходно ведут себя также I—II и VI—VII. В первой полосе поглощения карбонильной группы соединений I—VI проявляется колебательная частота 1200 *см*$^{-1}$ (вал. кол. C=O в возбужденном состоянии). Спектры люминесценции I—VI, проявляющиеся только в замороженных р-рах, состоят из серии размытых полос с интервалом ~1600—1700 *см*$^{-1}$ (вал. кол. C=O в основном состоянии). В р-ре VII проявляется частота 1200 *см*$^{-1}$. В спектре р-ра I в р-рителях, содержащих воду, появляется вторая система полос, сдвинутая на 800 *см*$^{-1}$ к большим частотам. Аналогичный эффект имеет место для III—IV. С помощью принципа Франка — Кондона из распределения интенсивности в полосах кетонной группы подсчитана потенциальная кривая возбужденного состояния (предполагается парабола) II, для которого известно из рентгенографич. данных равновесное расстояние связи C=O в невозбужденном состоянии r_0 = 1,31 + 0,04 А. Из спектра $\omega_0' \approx 1650$ и $\omega_0' \approx$ $\approx$ 1100 *см*$^{-1}$. Для возбужденного состояния получается r_0' = 1,4 А, что близко к расстоянию для одиночной связи C—O в эфирах. Автор делает вывод, что при поглощении света расщепляется одна из связей C=O и возникает бирадикал. В. Ермолаев

45640. **Некоторые оптические свойства хлорофилла и металлопроизводных феофитина. Гуринович Г. П., Ермоленко И. Н., Севченко А. Н., Соловьев К. Н.,** Оптика и спектроскопия 1957, **3**, № 3, 237—245

При исследовании спектров поглощения и поляризации люминесценции хлорофилла (I), хлорофиллида, феофитина (II) и Ag-, Zn-, Cu-, Cd-, Ni- и Co-производных II найдено, что вопреки прежним представлениям (Prins J. A., Nature, 1934, **134**, 457) каждой полосе поглощения соответствует собственный электронный переход. На основании сходства спектров I и металлопроизводных II сделано заключение об их структурной аналогии. Показано, что выход люминесценции всех исследованных в-в зависит от вязкости р-ра, уменьшаясь с ее увеличением. А. Сергеев

45641. **Дискуссия по статье: Ротман «О влиянии фильтров при измерениях поглощения». Мейер-Арендт** (Nochmals zu der Arbeit von E. Rottmann über den Einfluß von Filtern bei Absorptionsmessungen. Meyer-Arendt Jürgen), Acta histochem., 1958, 5, № 1—4, 30—32 (нем.; рез. русск., англ., франц.)

Указание на возможности ошибок, которые могут возникать при изменениях поглощения и флуоресценции. К РЖХим, 1956, 71920. Резюме автора

45642. **О спектрах комплексных соединений трехвалентного ванадия. Замечания по поводу статьи Хартмана и Фурлани. Бальхаузен** (Über die Spektren komplexer Vanadin (III)-Verbindungen. Ein Kommentar zu H. Hartmann und C. Furlani. Ballhausen C. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 3-4, 205—208 (нем.)

Автор возражает против отнесения Хартманом и Фурлани (РЖХим, 1958, 35112) 2-й полосы в спектрах поглощения комплексных соединений 3-валентного ванадия к переходу $^3T_{1g}(F) - {}^3A_{2g}(F)$ вместо $^3T_{1g}(F) -$ $^3T_{1g}(P)$. Первый из этих переходов теоретически мало вероятен, поскольку он сопровождается одновременным возбуждением двух электронов из состояния t_{2g} в состояние e_g. Такие переходы возможны лишь тогда,

когда имеет место конфигурационное взаимодействие, приводящее к смешанным состояниям (напр., в комплексах Ni(2+)). Результаты квантовомеханич. расчета также значительно лучше согласуются со 2-м вариантом интерпретации полосы. В. Алексанян

45643. Ответ на замечания Бальхаузена. Хартман (Stellungnahme zu dem Kommentar von C. J. Ballhausen. Hartmann Hermann), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 3-4, 209—212 (нем.)

Возражения Бальхаузена (см. пред. реф.) против отнесения 2-й полосы в спектрах поглощения комплексов 3-валентного ванадия к переходу $^3T_{1g}(F)$ — $^3A_{2g}(F)$ несостоятельны, так как он не учитывает взаимодействия конфигураций ε^2 и $\varepsilon\gamma$ (по Бальхаузену t_{2g} и $t_{2g}e_g$). Вследствие этого взаимодействия переход $^3T_{1g}(F) - {}^3A_{2g}(F)$ нельзя представлять как одновременное возбуждение двух электронов, запрещенное правилами отбора, так как результирующие состояния перестают быть «чистыми». В. Алексанян

45644. Механизм поглощения света α,α-дипиридильными и о-фенантролиновыми комплексами. Часар, Хорват, Лехотан (Der Lichtabsorptionsmechanismus der α,α-Dipyridyl und o-Phenathrolin Komplexe. (Vorläufige Mitteilung). Császár J., Horváth E., Lehotai L.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 49—55 (нем.)

Получены спектры поглощения α,α-дипиридила (I) и о-фенантролина (II) и их комплексов (К): $[Fe(I)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $[Fe(II)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu(I)_3](ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$, $[Cu(II)_2](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $[Ni(I)_3](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $[Ni(II)_2]Cl_2 \cdot 5H_2O$, $[Ni(I)_3](ClO_4)_2 \cdot 10H_2O$, $[Cr(I)_3]Cl_3 \cdot 6H_2O$, $[Cr(II)_3]Cl_3 \cdot 6H_2O$, $[Co(I)_3]Cl_2 \cdot 6H_2O$, $[Co(II)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[Mn(II)_2](ClO_4)_2$, $[Zn(I)_3](ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$, $[Zn(II)_3](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и для сравнения гексагидратов: Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+} в области 210—2000 *мμ*. У всех К наблюдается по две полосы (П) лигандов [П (д)] (РЖХим, 1958, 10300), несколько смещенные по сравнению с П свободных I и II, соответственно, 280 и 233 *мμ* и 263 и 228 *мμ*. У К Fe^{2+} с II обнаружена интенсивная П при 520 *мμ*. отнесенная к сложной миграционной П; у К FE^{3+} П этого типа наблюдаются при 525 и 350 *мμ*, так как два процесса переноса электрона характеризуются сильно отличающимися энергиями. В спектрах К Cr^{3+} так же, как и в спектре гексагидрата Cr^{3+}, имеются две П, обусловленные запрещенными переходами внутри расщепленных оболочек и П лигандов. Поскольку у иона Cu^{2+} имеется одна П, симметрия гидрата должна быть O_h, у К с I и II наблюдаются по три П, что указывает на понижение симметрии до D_{4h}. У гидрата Ni^{2+} обнаружены три П (симметрия D_{4h}), а у К так же, как у К Co^{2+},— четыре П (симметрия C_{3v}). У К Mn^{2+} П с запрещенными переходами нет в соответствии с тем, что терм ^6S не расщепляется в поле лигандов, а у К Zn^{2+} наблюдается только неизмененное поглощение I и II. М. Дяткина

45645. Системы с сопряженными двойными связями. XII. Спектры поглощения в ближней ультрафиолетовой области дизамещенных производных бензола. Танака, Нагакура (Tanaka Jiro, Nagakura Saburo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1200—1204 (японск.)

Используя метод мол. диаграмм уровней энергии, обсуждены УФ-спектры дизамещ. производных бензола с группами, имеющими как электронодонорный, так и электроноакцепторный характер. Появление в спектрах *п*-замещенных одной интенсивной полосы поглощения в ближней УФ-области, а у *о*- и *м*-замещенных — двух полос объяснено с квантовой точки зрения. Это дает теоретич. основу теории хромофоров и ауксохромов. Сообщ. XI см. РЖХим, 1956, 57224.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 21, 16095. M. Kubo

45646. К вопросу о механизме действия легких газов на поглощение паров ароматических соединений. Непорент Б. С., Клочков В. П., Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 529—535

На примере антрацена, 3-ацетиламинофталимида и 3-аминофталимида (I) исследовано обнаруженное и изученное ранее Б. С. Непорентом (Дисс. Гос. Опт. ин-та, 1945, Докл. АН СССР, 1950, 72, 35) для других соединений действие Не на спектры поглощения паров органич. соединений, заключающееся в основном в уменьшении коэф. поглощения последних. Влияние Не растет с увеличением т-ры и падает с ростом давления исследуемых паров. Установлены новые характеристики явления — изменение формы спектров паров при добавлении Не и существование граничной упругости паров исследованных в-в, ниже которой предельное уменьшение поглощения молекул в присутствии Не остается постоянным. По зависимости предельного поглощения от т-ры оценена энергия, необходимая для образования возмущенного состояния I при ее столкновении с атомом Не (~ 1000 $см^{-1}$). На примере сравнительного изучения действия Не на поглощение паров ацетона и бензофенона показано, что изучаемое явление характерно для ароматич. молекул и возможно вообще для молекул с сопряженными связями. Результаты подтверждают существование в исследованных парах межмолекулярных взаимодействий на больших расстояниях. Изучение действия Не предлагается как метод исследования таких взаимодействий. В. Ермолаев

45647. Связь между конфигурацией и сопряжением в производных дифенила. Часть VIII. Некоторые производные 2,2′-диацетилдифенила. Бивен, Джонсон (The relation between configuration and conjugation in diphenyl derivatives. Part VIII. Some compounds derived from 2 : 2′-diacetyldiphenyl. Beaven G. H., Johnson E. A.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 651—658 (англ.)

Изучены УФ-спектры поглощения спирт. или бензиновых р-ров некоторых 2,2′-замещенных дифенилов (I), разбитых на 4 группы: 1) с заместителями, не дающими дополнительного сопряжения (ДС): 2,2′-ди-(1-оксиэтил)-I, 2,2′-ди-(1-оксиметил)-I, и 2,2′-ди-(1-окси-1-метилэтил)-I; 2) с заместителями, образующими цикл без ДС: а) производными 2,7-дигидро-3,4,5,6-дибензоксепина (II), 2,7-диметил-II и 2,2,7,7-тетраметил-II, б) производными 3,4,5,6-дибензциклогептадиена-3,5 (III) (2-метил-III и 2,2,7-триметил-III); 3) с заместителями, дающими ДС с 2,2-дивинил-I и 2,2′-диацетил-I; 4) с заместителями, образующими циклы с ДС: а) производными 3,4,5,6-дибензциклогептатриена-1,3,5 (IV) (2-метил-IV и 2,7,7-триметил-IV), б) 3,8-диметил-4,5,6,7-дибенз-1,2-диазоцин. Данные УФ-спектров этих соединений сравниваются со спектрами стирола, α-метилстирола ацетофенона и 1,3-дифенилпропена, УФ-спектры производных группы I похожи на спектры соответствующих 2,2′-диалкильных производных I (Beaven и др., J. Chem. Soc., 1952, 854) и обладают, по сравнению с самим I, уменьшенной интенсивностью *K*-полосы, снижающейся с увеличением размеров заместителя с одновременным гипсохромным смещением λ (макс.). Это связано, с пространственными препятствиями плоскостному строению молекулы I. В соединениях группы 2 наличие насыщ. мостика способствует сохранению сопряжения, поэтому соответствующая полоса более интенсивна и спектр похож на спектр I. Однако и здесь увеличение объема заместителей приводит к некоторому уменьшению интенсивности этих полос и гипсохромному смещению. В УФ-спектрах соединений с заместителями, дающими ДС, выявляются как полосы, свойственные I, так и полосы, свойственные соответствующим производным

бензола — ацетофенону и стирилу — в случае соединения группы 3, и стирилу и дифенилпропену — в случае группы 4. Интенсивность полос зависит в каждом отдельном случае от степени пространственных затруднений. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 16781.
Н. Спасокукоцкий

45648. **Спектры поглощения анионов α,ω-динитроалканов в ультрафиолетовой области. Нилсен** (Ultraviolet absorption spectra of α,ω-dinitroalkane anions. Nielsen A. T.), Chemistry and Industry, 1957, № 41, 1358—1359 (англ.)

Сообщается предварительно, что при исследовании УФ-спектров р-ров α,ω-динитропропана (**I**), -бутана (**II**), -пентана (**III**) и -гексана (**IV**) в спирте и 0,1 н. NaOH для выявления возможного взаимодействия разделенных заместителей через метиленовую цепь в случае II обнаружен батохромный сдвиг ~ 5 *mμ*, сравнительно с I и III, что приписано анионному сопряжению типа $-O_2N=CH-CH_2=CH_2-CH=NO_2-$; у **IV** эффект слишком мал.
А. Сергеев

45649. **Некоторые арилсульфоны. Манджини, Руццьер, Тундо** (Su alcuni aril-solfoni. Mangini A., Ruzzier L., Tundo A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 4, 81—95 (итал.)

Для выяснения способности группы $> SO_2$ к сопряжению синтезированы сульфоны общей ф-лы XC_6H_4-SO_2CH_3 (**I**), $XC_6H_4SO_2C_6H_5$ (**II**), 4-$(CH_3)_2NC_6H_4CH_2SO_2X$ (**III**) (перечисляются в-во, X, т. пл. в °C, в скобках — р-ритель): **Iа**, 2-OH, 81—82 (из лигр.); **Iб**, 4-OH, 96—97 (из лигр.); **Iв**, 2-CH_3O, 90—91 (из лигр.); **Iг**, 4-CH_3O, 121 (из воды); **Iд**, 2-NH_2, 86 (из лигр.); **Iе**, 4-NH_2, 133 (из воды); **Iж**, 4-$(CH_3)_2N$ 166—167 (из воды); **Iз**, 4-C_6H_5, 144—145 (из лигр.); **IIа**, 2-OH, 97 (из лигр.); **IIб**, 4-OH, 136—137 (из лигр.); **IIв**, 2-CH_3O, 141 (из сп.); **IIг**, 4-CH_3O, 90—91 (из лигр.); **IIд**, 2-NH_2, 122 (из разб. сп.); **IIе**, 4-NH_2, 176 (из разб. сп.); **IIж** 4-$N(CH_3)_2$, 178 (из сп.); **IIз**, 4-C_6H_5, 148 (из лигр. + бзл.); **IIIа**, CH_3, 160—161 (из бзл. + лигр.); **IIIб**, C_6H_5, 150—151 (из лигр.); **IIIв**, 4-$C_6H_5C_6H_4$, 210—211 (из бзл. + ацетон) и для сравнения также *n*-замещ. диметиланилины $(CH_3)_2NC_6H_4X$ (**IV**); перечисляются в-во, X, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в С°, в скобках — р-ритель: **IVа**, $N(CH_3)_2$, 135—137/13, —; **IVб**, $OC_6H_4N(CH_3)_2$ —4, —, 130—131 (из лигр.) и сульфиды 4-$C_6H_5C_6H_4SX$ (**V**); перечисляются в-во, X, т. пл. в °C, в скобках — р-ритель: **Va**, 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 161—162 (из лигр.); **Vб**, CH_3, 108 (из лигр.); **Vв**, C_6H_5, 68—69 (из разб. сп.); исследованы УФ-спектры I—V; приводятся λ(макс.), lg ε и кривые спектров. Подробно обсуждаются полученные данные; показано, что модификации полосы B_2 **IV** примерно аналогичны таковым для в-в, содержащих S, непосредственно связанную с бензольным циклом, откуда сделан вывод, что, по-видимому, нет значительного расширения валентной оболочки S.
А. Сергеев

45650. **Пример электронодонорной функции CHO-, NO_2-, CN- и $COOCH_3$-групп. Шуберт, Крейвен, Стедли, Робинс** (Example of net electron release by formyl, nitro, cyano, and carbomethoxy groups. Schubert W. M., Craven James M., Steadly Harvey, Robins Janis), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1285—1286 (англ.)

Исследование *K*-полосы (иначе *E*-полосы) УФ-спектра ряда пара-замещенных нитробензола позволило установить, что некоторые пара-заместители, являющиеся нормально электроноакцепторами (CHO, NO_2, CN, $COOCH_3$), снижают частоту указанного электронного перехода сравнительно с частотой для нитробензола. Авторы объясняют это снижение частоты тем, что такие пара-заместители X в возбужденном состоянии молекулы пара-замещенного нитробензола взаимодействуют с NO_2-группой (доставляя электрон NO_2-группе через ароматич. кольцо) сильнее, чем атом H, вследствие значительно большей поляризуемости связи X — Ар (Ар — арил) сравнительно со связью H — Ар (несмотря даже на то, что разность электроотрицательностей Ар, X может быть больше разности электроотрицательностей Ар, H). Частота электронного перехода снижается, если стабилизация возбужденного состояния за счет такого взаимодействия превышает величину стабилизации основного состояния за счет взаимодействия пара-заместителя с Ар — NO_2.
Д. Б.

45651. **Сопоставление ультрафиолетовых спектров и структуры α,β-ненасыщенных кислот и их производных. Нилсен** (Correlation of ultraviolet absorption spectra with structure of α,β-unsaturated acids and derivatives. Nielsen Arnold T.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1539—1548 (англ.)

Произведено сопоставление по литературным данным и частично по собственным измерениям УФ-спектров и структуры более чем 150 α,β-ненасыщ. к-т: 1) ациклич. α- и β-алкил-, α,β- и β,β-диалкил- и α,β,β-триалкилзамещ., 2) незамещ. и замещ. эндоциклич., 3) незамещ. и замещ. экзоциклич., а также их производных. Установлено, что для ациклич. и алициклич. в-в введение нового алкила обусловливает батохромный сдвиг (БС) ~ 8—10 *mμ*; для алициклич. к-т с 5- и 7-членными циклами экзоциклич. двойная связь (ДС) в отдельных случаях и эндоциклич. связь во всех случаях обусловливают БС 5 *mμ*. Обсуждаются прочие структурные влияния, в том числе замещения гетероатомами при ДС и сопряжения. Циклогексилиденуксусная к-та синтезирована по Валлаху (Wallach, Lieb. Ann. Chem., 1909, **365**, 261), т. пл. 92—93° (из петр. эф.). Метиловый эфир 2-этилгексен-2-овой к-ты (**I**, к-та) получен р-цией 100 *г* **I**, 700 *мл* CH_3OH и 50 *мл* конц. H_2SO_4 (~ 3°, 7 суток), выход 77%, т. кип. 77—78°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4444.
А. Сергеев

45652. **Электронные спектры анионов ароматических углеводородов. Де Боер, Вейсман** (The electronic spectra of aromatic hydrocarbon anions. De Boer E., Weissman S. I.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 9-10, 824—826 (англ.)

Измерены спектры поглощения (СП) калиевых солей одно- и двухвалентных анионов (А) антрацена, тетрацена, фенантрена, перилена, трифенила, пирена и коронена и одновалентных А нафталина, бифенила и трифенилена в области 12 500—30 000 $см^{-1}$ в тетрагидрофуране (**I**) в качестве р-рителя и сравнены со СП натриевых солей этих А (РЖХим, 1958, 42278). При использовании K вместо Na полосы сдвинуты на ~ 200 $см^{-1}$ в сторону меньших длин волн. При использовании диметоксиэтана вместо I изменений не происходит. СП 1- и 2-валентных А существенно различны.
И. Коровина

45653. **Исследования в области бензопиронов. Ультрафиолетовые спектры некоторых природных кумаринов. Чинголани, Гаудиано** (Ricerche sui benzopironi. Spettri U. V. di alcune cumarine naturali. Cingolani E., Gaudiano A.), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 12, 1256—1270 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Исследованы УФ- и частично видимые спектры кумарина (**I**), 8-оксикумарина, умбеллиферона, эрниарина (**II**), эскулетина (**III**), скополетина (**IV**), дафнетина и лиметтина (цитроптена) в спирте, 0,1 н. NaOH и 60%-ной $HClO_4$. Обсуждаются влияние положения заместителей на спектры и возможность использования спектров для идентификации. Отмечено, что в ряде случаев спектры щел. р-ров исследованных в-в (кроме **I** и **II**) довольно быстро изменяются, причем при подкислении не наблюдаются спектры исходных в-в, что объяснено размыканием лактонного кольца.

IV синтезирован следующим образом: 6-окси-7-бензилоксикумарин (V) получен р-цией 2,5 *г* III и 2,5 *г* $C_6H_5CHCl_2$ в 12 *мл* 3,5%-ного спирт. р-ра NaOH и 6 *мл* воды (кипячение 1 час), выход 65%, т. пл. 191° (из разб. сп.); 6-метокси-7-бензоилоксикумарин (VI) получен р-цией 1,5 *г* V, 5 *г* CH_3J и 5 *г* Na_2CO_3 в 50 *мл* ацетона (~55°, 8 час.), т. пл. 126—128° (из разб. сп.); омылением 1 *г* VI 5 *мл* конц. HCl в 10 *мл* лед. CH_3COOH (~ 100°, 2 часа) получен IV, т. пл. 200° (из разб. сп.). Аналогично IV из 4-метилэскулетина через 4-метил-6-окси-7-бензилоксикумарин, т. пл. 187° (из разб. CH_3OH) и 4-метил-6-метокси-7-бензилоксикумарин, т. пл. 170°, синтезирован 4-метилскополетин, т. пл. 212°.

А. Сергеев

45654. Кислородные гетероциклы. III. Спектрографическое изучение некоторых алкилированных кумаранов в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Каньян, Каньян (Hétérocycles oxygénés. III. Étude spectrographique dans l'ultraviolet et l'infrarouge de quelques dérivés alcoylés du coumaranne. Cagniant Denise, Cagniant Paul), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 838—843 (франц.)

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров в спирте или азооктане 5-метил-(I), 5-метил-7-этил-(II), 5-метил-7-бутил-(III), 5,6-(IV) и 5,7-(V) диметилкумаранов, 5-метил-(VI) и 5-этил(VII) 3′,4′,5′,6′-тетрагидро-2′,1′-6,7-бензокумаранов и 3′,4′,5′,6′-тетрагидро-2′,1′,5,6-бензокумарана (VIII), а также ИК-спектры незамещ. кумарана (IX) и I—VIII (в р-рах в C_6H_6 и CS_2 и частично в жидком состоянии). Приведены кривые УФ- и ИК-спектров. Найдено, что алкилирование мало влияет на УФ-спектр IX, вызывая лишь малый батохромный сдвиг (БС). Отмечается аналогия спектров I и IX со спектрами *о*-крезола и 2,4-диметилфенола соответственно; циклизация вызывает БС на 5—10 *мμ*. В ИК-области, помимо обычных полос вал. кол. связей — алифатич. C—H и ароматич. C=C, I—IX имеют 3 сильные полосы в областях: 1200—1260, 980—1000 и 944 *см*$^{-1}$, специфичные для алкилированных кумаранов. Кроме того, I обладает полосой 853 *см*$^{-1}$, которая налицо у 5,6- и 5,7-замещенных, но отсутствует у 5,4,5- и 6,7-замещенных, что позволило подтвердить предложенную ранее (часть II, РЖХим, 1958, 39638) структуру I—VIII.

А. Сергеев

45655. УФ-спектры поглощения и константы диссоциации некоторых фенолов в водном растворе. Херингтон, Кинастон (The ultra-violet absorption spectra and dissociation constants of certain phenols in aqueous solution. Herington E. F. G., Kynaston W.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 2, 138—142 (англ.)

Исследованы УФ-спектры поглощения фенола (I), трех крезолов (КР) и шести ксиленолов (КС) в р-рах 0,1 н. NaOH, 0,01 н. HCl и буферном р-ре, pH 10,02 (0,025 *M* Na_2CO_3 и $NaHCO_3$). На основании полученных данных вычислены термодинамич. значения p*K* исследованных соединений по ф-ле $pK = pH + lg[(D_3 - D_2)/(D_2 - D_1)] - lg\gamma$, где D_1, D_2 и D_3 — оптич. плотности при какой-либо длине волны соответственно в кислом, щел. и буферном р-рах; γ буферного р-ра принята равной —0,102. Влияние растворенного I на значение pH буферного р-ра учитывалось по ф-ле $pH = 10{,}02 - lg[(m_1 + m_3)/m_1]$, где m_1 и m_3 — молярности соответственно $NaHCO_3$ и I. Спектры поглощения всех исследованных соединений в кислом р-ре имеют одну полосу поглощения около 270 *мμ* с минимумом около 240 *мμ* и подъемом к коротковолновой части спектра. В щел. р-рах имеется уже по 2 полосы: одна 280 *мμ*, а другая 240 *мμ* с минимумом около 260 *мμ*. Значения p*K* для КС, вычисленные по правилу аддитивности из прироста p*K* на *о*-, *м*- или *n*-метильную группу, совпадают в пределах ошибок опыта с найденными экспериментально. Исключение составляет 2,3,1-КС. По-видимому, правило аддитивности неприменимо, когда 2 метильные группы стоят рядом и одна из них в *о*-положении к гидроксилу.

Н. Спасокукоцкий

45656. К вопросу о спектральном методе установления числа и положения боковых цепей в молекулах гомологов бензола. Брагин О. В., Броуде В. Л., Зотова С. В., Либерман А. Л., Пахомова О. С., Прянишникова М. А., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 6, 961—964

Сообщается о подтверждении ранее обнаруженных спектральных закономерностей в спектрах поглощения при т-ре жидкого азота в ряду моноалкилбензолов и некоторых представителей *о*- и *n*-диалкилбензолов (РЖХим, 1954, 17962) на примере 1,2,4-триалкилбензолов (псевдокумол (I), этил-*n*-ксилол (II)), 1,2,3,5-тетраалкилбензолов (этилмезитилен (III), *n*-пропилмезитилен (IV), аллилмезитилен (V)), *n*-диизопропилбензол (VI), 2-метил-3-фенилпропен-1 (VII), 2-метил-1-фенилпропен-1 (VIII). Сходство спектров I, II и III—V показывает, что и в этих рядах однотипность спектров сохраняется с увеличением длины боковой цепи, а сходство спектров *n*-ксилола и VI подтверждает, что разветвленность боковых цепей не сказывается на расположении полос поглощения. Сравнение спектров III, IV с V и толуола с VII показывает, что введение в боковую цепь двойной связи, не сопряженной с ядром, не нарушает сходства спектров, в то время как двойная связь, сопряженная с бензольным ядром, нарушает сходство (спектр поглощения VIII непрерывен даже при 77° K). Существенное различие спектров алкил- и алкенилмезитиленов (III, IV, V) и моноалкилбензолов (толуол и VII) позволяет спектрально идентифицировать эти молекулы, хотя их симметрия одинакова. Приведены частоты полос чистоэлектронных переходов (в *см*$^{-1}$): I 36330, II 36360, III 36000, IV 36020, V 36200, VI 36900, VII 37140.

В. Еременко

45657. Силовые постоянные молекулы типа XY_2Z_2. Венкатесварлу, Самбандам (Force constants of molecules of XY_2Z_2 type. Venkateswarlu K., Sambandam P. T.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 3-4, 234—240 (англ.)

Составлены матрицы кинематич. коэф. и силовых постоянных в координатах симметрии представлений a_1, b_1, a_2, b_2 группы симметрии C_{2v}. По опытным значениям 9 частот колебаний каждой из молекул SO_2Cl_2, SO_2F_2, SiH_2Cl_2, SiH_2Br_2 определены силовые постоянные естественных колебательных координат этих молекул. Приводятся таблицы опытных и вычисленных с указанными силовыми постоянными значений частот (удовлетворительно совпадающих между собой) и таблицы принятых в расчете длин связей и углов между ними.

М. Ковнер

45658. Спектры комбинационного рассеяния изомерных пиколинов в различных агрегатных состояниях и в растворах в этиловом спирте при различных температурах. Кастха (Raman spectra of isomeric picolines in different states and in solutions of ethyl alcohol at different temperatures. Kastha G. S.), Indian J. Phys., 1957, 31, № 8, 395—403 (англ.)

Исследованы спектры комб. расс. α- (I) и γ-пиколина (II) и их 25%-ных спирт. р-ров при 25 и —180°. Отмечается, что при т-ре —180° в спектре I и II появляются новые линии 987 и 2960 *см*$^{-1}$, исчезающие при диспергировании в-в в твердом р-ре. Линии 45, 70 и 97 *см*$^{-1}$ (I) и 65, 110 *см*$^{-1}$ (II) в спектре кристаллич. образцов при —180° обусловлены взаимодействием небольших групп молекул. На основании сравнения спектров I и II со спектрами бензола, пиридина и толуола сделано отнесение наблюденных частот к ос-

новным колебаниям. Приведены снимки спектрограмм. В. Быховский

45659. **К вопросу о расщеплении полосы полносимметричного колебания нитрогруппы в молекулах *n*-нитроанилина. Бобович Я. С., Пивоваров В. М.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 4, 387—389

При исследовании концентрационного хода интенсивностей в спектрах комб. расс. *n*-нитроанилина (**I**) в диоксане (насыщ. р-р, *c*-1,5 *моль/л*) и дважды 5-кратное разбавление) показано (ν_1 1340, ν_2 1323 *см*$^{-1}$), что после первого разбавления происходит перераспределение интенсивностей между компонентами ν_1 1340 и ν_2 1323 *см*$^{-1}$, а после второго — исчезновение ν_2. Наблюдаемое расщепление приписано образованию межмолекулярной водородной связи. Дополнительные аргументы: дублетная структура полосы NO_2 в спектре *o*-нитроанилина ($\Delta\nu = 18$ *см*$^{-1}$), ИК-спектры нитроспиртов ($\Delta\nu = 12—42$ *см*$^{-1}$; (РЖХим, 1957, 43770, 47116), температурные измерения спектра **I** (90°) (сильное ослабление ν_2). Найдено, что в ацетоновом р-ре распределение интенсивностей не зависит от конц-ии, но добавление CCl_4 и C_6H_6 ослабляет ν_2. Предполагается участие водородной связи в сопряженной системе, при этом имеет значение взаимодействие π-электронов (отсутствие расщепления в *м*-нитроанилине, в ацетоне и спирте). Отмечено, что компоненты дублета принадлежат к различным электронноколебательным полосам. Сделана попытка сопоставить спектры растворенного и твердого **I**. В. Быховский

45660. **Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния фторированных этиленов. VIII. 1,1-дифтор-2-бромэтилен. Теймер, Нилсен** (Infrared and Raman spectra of fluorinated ethylenes. VIII. 1,1-difluoro-2-bromoethylene. Theimer Rose, Nielsen J. Rud), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 264—268 (англ.)

Исследованы ИК-спектры комб. расс. $CF_2{=}CHBr$ (**I**) в газообразном и жидком состояниях. Приведены записи спектров и таблицы частот. Измерены также степени деполяризации линий комб. расс. Из симметрии молекулы C_s следует, что из ее 12 нормальных колебаний 9 плоских и 3 неплоских. Первые должны быть поляризованы в спектре комб. расс., а контуры их полос в ИК-спектре должны быть промежуточными между типами *A* и *B*. Вторые должны быть деполяризованы и их контуры должны быть типа *C*. Проведено отнесение основных частот спектра; плоские колебания νCF_2 3123, $\nu C{=}C$ 1728, νCF 1309, νCF 1161, δCH 951, νCBr 767, δCF_2 568, δCF_2 369, $\delta CHBr$ 170; неплоские колебания: ω CHBr 741, ωCF_2 580 и скручивающее колебание τ 219. Здесь ν-вал. кол., δ-деф. кол., ϱ-внешнее деф. кол., ω-качат. кол. Частоты ИК-спектра и спектра комб. расс. газообразного **I** мало отличаются от частот жидкого I, но некоторые полосы в этих спектрах отсутствуют. Правило сумм хорошо выполняется. Остальные наблюдаемые частоты интерпретированы как составные частоты. Исходя из полученных значений частот и вычисленных моментов инерции молекулы I, вычислены теплоемкость, энтропия, теплосодержание и термодинамич. потенциал для идеального газа I при 1 *атм* и т-рах 298, 16, 400, 500, 600, 700 и 800° К. Часть VII см. РЖХим, 1958, 10335. О. Птицын

45661. **Интенсивности колебаний. VIII. Хлорид, бромид и йодид CH_3 и CD_3. Диксон, Милс, Крофорд** (Vibrational intensities. VIII. CH_3 and CD_3 chloride, bromide, and iodide. Dickson A. P., Mills I. M., Crawford Bryce, Jr), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 445—455 (англ.)

Проведено измерение абс. интенсивностей основных колебаний CH_3Cl (I), CH_3Br (**II**), CH_3J (**III**) и их полностью дейтерированных производных. С целью увеличения уширения, вызываемого давлением, к исследуемому газу добавлялся непоглощающий газ (азот, гелий, аргон), до давления 80 *атм*. Приводятся кривые зависимости $\lg(I_0/I)$ от $\lg\nu$ для некоторых полос I—III. Площади Г, ограниченные этими кривыми, определены с помощью планиметра, и для полос CH_3Cl и CD_3Br построены графики зависимости $\Gamma nl = \int_{\text{полоса}} \ln(I_0/I)\, d\ln\nu$ от nl (*n* — конц-ия, *l* — длина слоя). Табулированы значения Г (*см*^{2}/*моль*) для всех полос, наблюденных в спектрах I—III и их дейтерозамещенных, причем введены поправки на резонанс ферми. В наблюденные частоты внесены поправки на ангармоничность и вычислены основные частоты ω всех шести молекул. По найденным значениям Г определены величины $\partial\mathbf{p}/\partial Q_i$ по ф-ле $\Gamma_i = \pi N_0 d_i (\partial\mathbf{p}/\partial Q_i)^{2/3} \omega_i c^2$ (d_i — кратность вырождения, Q_i — нормальные координаты, **p** — дипольный момент). Вычислены производные $\mathbf{p}_j = \partial\mathbf{p}/\partial S_j = \Sigma_i (L^{-1})_{ij} (\partial\mathbf{p}/\partial Q_i)$ ($Q_i = \Sigma (L^{-1})_{ij} S_j$, S_j — координаты симметрии), причем исследованы все возможные комбинации знаков, возникающие при извлечении квадратных корней. Для каждой молекулы найдены наилучшие комбинации знаков и окончательные значения p_j^x, p_j^y, p_j^z для каждого типа симметрии, соответствующие направлению диполя $CH_3^+{-}X^-$. Составлена таблица эффективных зарядов связей. Тип симметрии *E* включает вращение, и для расчета $(\mathbf{p}_H)_j$ и $(\mathbf{p}_D)_j$ получены новые ф-лы, в которых исправлены ошибки в аналогичных ф-лах, ранее выведенных Крауфордом (Crawford B. L., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 977). Для III и CD_3J приводятся численные значения $(\mathbf{p}_H)_j$ и $(\mathbf{p}_D)_j$. Часть VII см. РЖХим, 1957, 73695. М. Ковнер

45662. **Абсолютные интенсивности полос 721 и 742 *см*$^{-1}$ CO_2. Костковский, Каплан** (Absolute intensities of the 721 and 742 cm^{-1} bands of CO_2. Kostkowski Henry J., Kaplan Lewis D.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1252—1253 (англ.)

Определены абс. интенсивности полос CO_2 $01^10 \to 10^00$ при 721 *см*$^{-1}$ и $02^20 \to 11^10$ при 742 *см*$^{-1}$ методом кривых роста. При т-ре 329° К и полном давлении ~ 1 *атм* поглощение при 735 *см*$^{-1}$ обусловлено в основном полосой 721 *см*$^{-1}$. Рассчитан коэф. поглощения для полосы типа (Elsasser W. M., Phys. Rev., 1938, **54**, 126) с линиями лорентцовой формы. Для полуширины линий принято значение 0,064 *см*$^{-1}$ *атм*$^{-1}$ при 298° К. Учитывалась интенсивность полосы 742 *см*$^{-1}$ $S^{329°K}_{02^20 \to 11^10} = 0{,}22$ *см*$^{-2}$ *атм*$^{-1}$. Найдено $S^{329°K}_{01^10 \to 10^00} = 7{,}5$ *см*$^{-2}$ *атм*$^{-1}$. В области 742 *см*$^{-1}$ поглощение обусловлено *R*-ветвью полосы 721 *см*$^{-1}$ и *Q*-ветвью полосы 742 *см*$^{-1}$. Коэф. поглощения *Q*-ветви рассчитан в функции частоты с использованием различных щелевых функций. Найдено $S^{329°K}_{02^20 \to 11^10} = 0{,}22$ *см*$^{-2}$ *атм*$^{-1}$. Точность определения интенсивностей ~ 20%. Методом экстраполяции найдено также $S^{329°K}_{03^10 12^00} = 0{,}032$ *см*$^{-2}$ *атм*$^{-1}$ с точностью ~ 50%. Т. Бирштейн

45663. **Интегральные коэффициенты экстинкции нормальных колебаний некоторых монозамещенных производных бензола. Шмид** (Die integralen Extinktionskoeffizienten der Normalschwingungen einiger monosubstituierter Benzolderivate. (Zusammenfassung). Schmid E. D.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 649 (нем.)

Определение интегральных коэф. экстинкции сделано по методу Рамсе. Определена интенсивность шести ИК-полос поглощения, соответствующих нормальным колебаниям монозамещ. производных бензола C_6H_5X, где X — NO_2, F, Cl, J, $Sb(C_6H_5)_2$, $As(C_6H_5)_2$, C_6H_5 и HgC_6H_5. Эксперим. результаты следующие: 1) при незначительном изменении положения полос

наблюдалось изменение интенсивности до 300%, 2) относительно перечисленной последовательности заместителей найдено закономерное изменение интенсивности полос каждого нормального колебания, 3) интенсивности полос отдельных нормальных колебаний обнаруживают тесную связь между собой. Эти результаты качественно объясняются поляризационным влиянием заместителей; возможное влияние резонанса не принято во внимание. Е. Попов

45664. Спектроскопическое определение абсолютного значения момента CH-связи в длинных углеводородных цепях. Теймер (Spektroskopische Bestimmung des absoluten Bindungsmomentes der (CH)-Bindung in langen Kohlenwasserstoff-Ketten. Theimer O.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 10, 883—884 (нем.)

В ИК-спектрах поглощения твердых $н$-C_5H_{12}, $н$-C_7H_{16}, $н$-$C_{23}H_{48}$ и $н$-$C_{36}H_{74}$ определены отношения интенсивностей полос 1370, 2851 и 2919 $см^{-1}$ к интенсивности полосы 1463 $см^{-1}$. Из полученных данных путем экстраполяции к бесконечной метиленовой цепочке определена интенсивность компоненты дублета при 1370 $см^{-1}$, обусловленная качательным колебанием CH_2. Полученный результат использован при вычислении момента связи CH, для которого получено среднее значение 0,09 D. Это значение ниже ранее известных в литературе. Автор считает, что метод, примененный им, дает более точные значения величин μ_{CH}, поскольку рассматриваемое колебание является чисто деформационным и не сопровождается растяжением связи C—H. Кроме того, в этом случае на результатах измерения не сказывается явление поворотной изомерии и отсутствует вращательная структура.

В. Алексанян

45665. Применение методики дисков из бромистого калия для количественных измерений в инфракрасной спектроскопии. Найто (Naito Kazuo), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, **8**, № 3, 136—140 (японск.; рез. англ.)

При исследовании пригодности методики дисков из KBr для колич. анализа твердых тел при помощи ИК-спектрометрии проведено сравнение нескольких способов диспергирования твердого в-ва в KBr. Самой выгодной, особенно для приготовления смешанных образцов, оказалась методика смешивания при помощи вибратора. Процедура приготовления образцов быстра, не требует сложного оборудования и применима для широкого круга соединений, неустойчивых в р-рителях, обычно применяемых в ИК-спектрометрии. Определена воспроизводимость при применении некоторых методов приготовления образцов. Найденные наилучшие условия приготовления образцов проверены на примере анализа модельных органич. соединений. Точность измерений, достигаемая при использовании методики дисков, не уступает точности измерений в жидкой фазе. Резюме автора

45666. Спектры диборана, пентаборана и декаборана в ближней инфракрасной области. Понди, Бичелл (Near infrared spectra of diborane, pentaborane, and decaborane. Pondy P. R., Beachell H. C.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 238—241 (англ.)

Изучены ИК-спектры диборана (I), пентаборана (II) и декаборана (III) в области 0,8—2,3 μ. Для I наблюдались только слабые полосы, анализ которых показал отсутствие 1-го обертона и наличие лишь 2-го обертона 3 ν_8 7580 $см^{-1}$. Этот факт и подобие спектров I спектрам этилена и стирена показывают на симметрию молекулы D_{2h}. Остальные частоты интерпретированы. как составные тона. Исходя из величин $3\nu_8$ и ν_8 2614 $см^{-1}$, авторы определили константу ангармоничности $x_e = 0,0162$ $см^{-1}$, константу диссоциации $D_e = 115,6$ *ккал/моль* и силовую постоянную связи B — H $K = 4,30 \cdot 10^5$ *дн/см*. В спектре II (симметрия C_{4v}) обнаружены обертоны: 2ν 5235 и 3ν 7550 $см^{-1}$. Из них определены $x_e = 0,0347$, $D_e = 56,3$ и $K = 4,96$. В III из частот 2ν 5205 и 3ν 7505 найдены $x_e = 0,0345$, $D_e = 55,7$ и $K = 4,96$. Таким образом связи B — H в I более стабильны, чем в II — III. Ю. Егоров

45667. Инфракрасный спектр поглощения азотной кислоты и ее растворов. Маркус, Фреско (Infrared absorption spectra of nitric acid and its solutions. Marcus R. A., Fresco J. M.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 564—568 (англ.)

Изучены ИК-спектры безводн. азотной (I) и серной к-т в кювете с окошками из AgCl и прокладками из тефлона. Приведены значения частот для I в жидком состоянии и парах, различия между которыми объяснены водородной связью. В спектре I наблюдается слабая полоса 2360 $см^{-1}$, отнесенная к асимм. вал. кол. NO_2^+. Показано, что диссоциация I (определяемая по интенсивности полосы 2360 $см^{-1}$ и появлению полосы 3745 $см^{-1}$) возрастает в присутствии фторбората нитрония, пятиокиси фосфора, серной к-ты и небольших кол-в уксусного ангидрида и понижается в присутствии нитрата натрия, 1-замещ. фосфата калия, воды и больших кол-в уксусного ангидрида. Получены данные, относящиеся к равновесиям, устанавливающимся в этих системах. При низком содержании I в 100%-ной серной к-те полоса, относящаяся к NO_2^+, отсутствует. В спектрах водн. р-ров I появляются новые полосы поглощения: 828 и 1380—1410 $см^{-1}$, отнесенные к иону NO_3^-; 3560, 3100, 2960 $см^{-1}$, которые наблюдались ранее в спектрах комб. расс. (Chédin J., Fénéaut S., Compt. rend., 1947, **224**, 930; 1949, **228**, 242). Б. Головнер

45668. Колебательно-вращательный спектр фтористого тридейтерометила. Эджелл, Партс (The vibration-rotational spectrum of methyl-d_3 fluoride. Edgell Walter F., Parts L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2358—2362 (англ.)

Получены ИК-спектр и спектр комб. расс. CD_3F. Определены частоты полос типа A_1: 992 (ν_3), 1137 (ν_2), 2090 (ν_1, $2\nu_5$) и 2150 $см^{-1}$ ($2\nu_5$, ν_1) (значения для Q-ветви, полученные из сп. комб. расс.); разделение P — R ветвей (из ИК-спектра) ~ 42 $см^{-1}$. В ИК-спектре разрешена вращательная структура полос типа E с центрами при 2258,0 (ν_4), 1073,3 (ν_5) и 911,0 $см^{-1}$ (ν_6). Вычислены константы кориолисова взаимодействия для ν_4, ν_5 и ν_6, равные соответственно 0,179, —0,286 и 0,241. На основании ИК-спектра и имеющихся литературных данных вычислены межатомные расстояния и углы, а также силовые коэф. для молекул CD_3F и CH_3F.

Б. Головнер

45669. Инфракрасный спектр паров трифторуксусной кислоты. Кагарайс (Infrared spectrum of trifluoroacetic acid vapor. Kagarise R. E.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 2, 519—522 (англ.)

Исследован ИК-спектр паров трифторуксусной к-ты (I) при различных т-рах (25—100°). При комнатной т-ре I существует в виде мономера (М) и димера (Д); при 100° — в основном в виде М. Сделано отнесение основных частот ($см^{-1}$): 3587 (ν OH, М), 3134 (ν OH, Д), 1830 (ν C=O, М), 1792 (ν C=O, Д), 1466 (ν C—O, Д), 1415 (ν C—O, М), 1297 (плоск. δ OH, М), 1240 (ν C—F, М, Д), 1199 (ν C—F, М, Д), 1122 (плоск. δ OH, М), 903 (неплоск. δ OH, Д), 823 (ν C—C, Д), 706 (δ O=C—O, Д), 673, 665, 661 (δO=C—O, М), 596, 521 (δ CF_3, Д), 580, 507 $см^{-1}$ (δ CF_3, М). Из температурной зависимости интенсивности полос вал. кол. O — H определена теплота диссоциации Д, равная 13,7 ± 0,4 *ккал/моль*.

Б. Головнер

45670. Инфракрасные спектры иона гуанидина и его дейтерированного производного. Ямагути (Yamaguchi Akiko), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 5, 672—676 (японск.)

Получены ИК-спектры в области 400—4000 $см^{-1}$ гуанидин-HCl и его дейтерированного производного. Результаты сопоставлены с данными спектров комб. расс. Отнесение основных частот сделано с помощью правила произведения для изотопных молекул.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 15, 11072. M. Kubo

45671. **Инфракрасные спектры аммониевых солей некоторых гетерополикислот. Шарплесс, Манди** (Infrared spectra of some heteropoly acid salts. Sharpless Norman E., Munday Janet S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1619—1622 (англ.)

Исследованы ИК-спектры в области 1200—625 $см^{-1}$ ряда гетерополикислот и их аммониевых солей. Выведено ур-ние, позволяющее рассчитывать интегральные молярные коэф. экстинкции для соединений, суспендированных в прессованных дисках из KBr. Обсуждаются ИК-спектры солей и делается отнесение ряда полос.

Р. Моторкина

45672. **Инфракрасные спектры альдегидов пиррола в кристаллическом состоянии. Мироне, Друзиани, Лоренцелли** (Spettri ultrarossi delle aldeidi del pirrolo allo stato cristallino. Mirone Paolo, Drusiani Anna Maria, Lorenzelli Vincenzo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1217—1228 (итал.)

Получены ИК-спектры в области 2—25 μ 2-пирролальдегида (I) и его производных: 3,5-диметил- (**II**), 3,5-диметил-4-этил- (**III**), 3,5-диметил-4-карбэтокси- (**IV**), 4-метил-3,5-дикарбэтокси- (**V**); 3,5-диметил-2,4-пирролдиальдегида (**VI**); 2,4-диметил-3-пирролальдегида; 2,5-диметил-3-пирролальдегида; 2,4-диметил-5-карбэтокси-3-пирролальдегида (**VII**) в кристаллич. состоянии в виде суспензии в вазелиновом масле и в гексахлорбутадиене, а также 1-метил-2-пирролальдегида в жидком состоянии. Показано, что частоты вал. кол. групп NH и CO уменьшаются в ряду **I, II, III.** Для остальных соединений частота NH наблюдается в интервале 3175—3288 $см^{-1}$. Частоты вал. кол. неассоциированной группы NH в **I** и **II** в разб. CCl_4 находятся соответственно при 3458, 3454 $см^{-1}$, в кристаллич. I и II эти частоты различаются на 18 $см^{-1}$. Уменьшение частоты вал. кол. CO с увеличением алкильных заместителей указывает на усиление связи NH...O=C. Установлено, что группе CHO соответствуют полосы для IV 1630 $см^{-1}$, VI 1642 $см^{-1}$ (в положении 2), 1683 $см^{-1}$, (в положении 4); группе $COOC_2H_5$ для **IV** 1689 $см^{-1}$, V 1699, 1712 $см^{-1}$. Отсутствие полосы, соответствующей CHO в V, вызвано образованием внутримолекулярной связи $NH...COOC_2H_5$ и наложением частот $COOC_2H_5$ и неассоциированной группы CHO. Точно также отсутствует полоса ассоциированной группы CHO в VII. Сделан вывод, что NH_2 в ортоположении к $COOC_2H_5$ образует внутримолекулярную связь с $COOC_2H_5$ вместо связи с группой CHO. Для большинства исследованных соединений в области от 860 до 880 $см^{-1}$ найдены полоса незначительной интенсивности, соответствующая деформационным колебаниям пиррольного ядра, и раздвоение полос ~ 800 $см^{-1}$, вызванное колебаниями группы CH_3.

С. Самойлов

45673. **Центробежное возмущение в молекуле типа симметричного волчка. Вильсон** (Centrifugal distortion in symmetric rotor molecules. Wilson E. Bright, Jr), J. Chem. hys., 1957, **27**, № 4, 986—987 (англ.)

Получена ф-ла, выражающая зависимость вращательной энергии молекулы с симметрией C_{3v} от квантовых чисел J и K, производных моментов инерции по колебательным координатам симметрии и элементов матрицы, обратной матрице силовых постоянных. Приводятся ф-лы для вычисления упомянутых производных, которые могут быть использованы для определения силовых постоянных по опытным данным для центробежных возмущений в изотопич. молекулах. Рассмотрен случай линейных молекул. М. Ковнер

45674. **Расчет постоянных жесткого асимметричного волчка по моментам энергии. Браун, Паркер** (Computation of rigid asymmetric rotator constants from energy moments. Brown L. Carlton, Parker Paul M.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1108—1110 (англ.)

Предложен метод расчета вращательных постоянных жесткого асимметричного волчка по моментам S_i экспериментально наблюдаемых уровней энергии F_τ при фиксированном $J : S_i = \Sigma_\tau (F_\tau)^i \quad \tau = J, \quad J-1 \ldots -J$. Используется соотношение $S_i = Spur\,(W^i)$, где матрица энергии жесткого асимметричного волчка $W = AP_x^2 + BP_y^2 + CP_z^2$ имеет отличные от нуля элементы $W_{k,k}$ и $W^k{}_{,k\pm2}$. Очевидно, $S_1 = {}^1/_3\,\alpha J (J+1)(2J+1)$, где $\alpha = A + B + C$. Для расчета моментов S_2, S_3 и т. д. удобно принять в качестве нулевого уровень сферич. волчка $\overline{F}_J = {}^1/_3\,\alpha J (J+1)$. Тогда вычисление $S_i = Spur\,(W^i)$ становится эквивалентным ранее проведенному (РЖХим, 1957, 131) и дает $S_2 = P_2\gamma^2(1+\beta^2/3)$, $S_3 = P_3\gamma^3(1-\beta^2)$, где $\beta = 3(A-B)/(2C-A-B)$; $\gamma = 2C - A - B$, P_i — полиномы степени $(2i+1)$ от J. Определив по эксперим. значениям S_1, S_2, S_3 величины α, β и γ, легко перейти к A, B и C. Для нежестких волчков подобный расчет дает эффективные значения вращательных постоянных. Т. Бирштейн

45675. **Об асимметричных волчках. Робинсон** (On asymmetric rotors. Robinson G. Wilse), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1227—1228 (англ.)

Отмечается, что уровни энергии $F(J, \tau)$ асимметричного волчка удобнее выражать не через приведенную энергию $E_\tau^J(\varkappa)$, а через приведенную энергию $w_\tau^J(b)$ (РЖХим, 1956, 46081); в этом случае непосредственно очевиден переход к симметричному волчку $w_\tau^J(b) \to K^2$. Соотношение w_τ^J (вытянутый волчок) $= w_{-\tau}^J$ (сплющенный волчок) позволяет сократить вдвое таблицы $w_\tau^J(b)$ по сравнению с таблицами $E_\tau^J(\varkappa)$. То, что $w_\tau^J(b)$ играют роль эффективных K^2 для асимметричных волчков, позволяет учесть поправки на центробежное возмущение $F(J, \tau) = F(J, \tau)$ (жестк.) $+ D_J J^2 (J+1)^2 + D_{JK} J (J+1) w_\tau^J(b) + D_K [w_\tau^J(b)]^2$. Для $-1 \leqslant \varkappa \leqslant 0$ $w_\tau^J(b) = [(1-\varkappa)/(3-\varkappa)] J (J+1) + [2/(3-\varkappa)] E_\tau^J(\varkappa)$. В случае малой асимметрии $w_\tau^J(b)$ могут быть вычислены методом непрерывных дробей.

Т. Бирштейн

45676. **Влияние изменения момента инерции молекул типа $C\ \ v$ на распределение интенсивностей полос P и R. Галлуп** (Effect of change in moment of inertia on the intensity distribution in P and R branches of $C\ \ v$ molecules. Gallup G. A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1338—1340 (англ.)

Методом теории возмущений вычислена поправка первого приближения для интенсивности вращательных линий линейных многоатомных молекул, обусловленная изменением момента инерции вследствие взаимодействия колебания и вращения. Гамильтониан записывается в приближении гармонич. осциллятора и учитывается зависимость мгновенного момента инерции от первой степени нормальных координат, принадлежащих к классу симметрии Σ^+. Член в гамильтониане, учитывающий взаимодействие, имеет вид $-\Sigma_{\Sigma^+}(M^2/2I_e)\,\xi_k Q_k$, где ξ_k — параметр, различный для разных полос. Интен-

сивности отдельных линий оказываются пропорциональными для R-ветви $\omega_j^R (\mu^2_{1,k} / \gamma_k)(j+1)[1-4\delta_k \times \vartheta_k (j+1)] \exp[-\sigma_j (j+1)]$, для P-ветви $\omega_j^P (\mu_{1,k} / \gamma_k) j [1 + 4\delta_k \vartheta_k j] \exp[-\sigma j (j+1)]$, где $\delta_k = 4\pi B_e / \omega_k$, $\gamma_k = \omega_k / \hbar$, $\vartheta_k = \mu_0 \xi_k / \mu_{1,k}$, μ_0 — статич. дипольный момент, $\mu_1 = d\mu / dr$, $\sigma = B_e / kT$, ω_j^R, ω_j^P — частоты линий.

Эти выражения, а также полученные из них для отношения полных интенсивностей полос, аналогичны ранее вычисленным для двухатомных молекул (РЖХим, 1956, 12140) и отличаются от них лишь заменой $1 / r_e$ на ξ_k в выражении ϑ_k. В случае перпендикулярных полос поправка первого порядка отсутствует. Найдено правило сумм для величины $\xi_k : \Sigma_{\Sigma+}\xi_k^2 = 1 / I_e$.

Т. Бирштейн

45677. Смещение центральной частоты инверсионного спектра аммиака. Такахаси, Огава, Ямано, Хираи (Shift of center frequency of an ammonia inversion spectrum. Takahashi I., Ogawa T., Yamano M., Hirai A.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 3, 606 (англ.)

Исследовано смещение частоты центра инверсионной линии $J = K = 3$ аммиака как функции от времени пребывания аммиака в абсорбционной ячейке при давл. $3 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. Частота меняется в основном в течение первого часа после впуска газа в ячейку, при этом в случае аммиака, насыщенного парами воды, она убывает со временем, а в случае сухого аммиака растет. Зависимость частотного сдвига от давления газа значительно сильнее для сухого, чем для увлажненного аммиака.

Т. Бирштейн

45678. Микроволновый спектр и структура трихлорацетонитрила. Бейкер, Дженкинс, Кенни, Сагден (The microwave spectrum and structure of trichloracetonitrile. Baker J. G., Jenkins D. R., Kenney C. N., Sugden T. M.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1397—1401 (англ.)

С помощью спектрометра со штарковской модуляцией исследован спектр $CCl_3^{35}CN$ (I) в диапазоне 16—27 *кМгц*. Наблюдались 4 линии интенсивности $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ при частотах 16 667, 20 010, 23 350 и 26 668 *Мгц*, соответствующие вращательным переходам в симметричном волчке I $J = 4 \to 5$; $5 \to 6$; $6 \to 7$ и $7 \to 8$. Момент инерции $I_0 = 303{,}3 \pm 0{,}1$ ат. ед. массы $\times$ A². Наблюдаемые линии имели большую ширину ~ 20 *Мгц*, вероятно обусловленную неразрешенной квадрупольной структурой. Наблюдалась также группа слабых линий вблизи 23 *кМгц*, соответствующая переходам $J = 6 \to 7$ в слегка асимметричном волчке $CCl_2^{35}Cl^{37}CN$ (II). Найдено для II $I_x = 299{,}79$; $I_y = 303{,}86$; $I_z = 309{,}38$ ат. ед. массы $\times$ A² (ось x параллельна CCN, y лежит в плоскости $Cl^{37} - C - C - N$). Авторы считают наиболее вероятными следующие значения длин связей и валентного угла CCCl, согласующиеся со значениями моментов инерции: C — N 1,158, C — C 1,460; C — Cl 1,770 A; ∠ CCCl 109°56′. Наблюдаемый ранее приписанный I переход при 23 360 *Мгц* (РЖХим, 1957, 53695) возникает лишь через несколько минут после введения образца в ячейку и, по мнению авторов, не принадлежит I.

Т. Бирштейн

45679. Ядерная квадрупольная связь в хлоройодидах щелочных металлов. I. Линии поглощения хлора. Корнуэлл, Ямасаки (Nuclear quadrupole coupling in the alkali chloroiodides. I. Chlorine resonances. Cornwell C. D., Yamasaki R. S.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1060—1067 (англ.)

Измерены частоты ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) Cl^{35} в $CsJCl_2$ (I), $KJCl_2 \cdot H_2O$ (II), $KJCl_2$ (III), $CsJCl_4$ (IV), $RbJCl_4$ (V), $KJCl_4$ (VI), $NaJCl_4 \cdot 2H_2O$ (VII), $KJCl_4 \cdot H_2O$ (VIII). Кристаллич. эффекты в большинстве исследованных соединений вызывают разброс квадрупольных частот, не превышающий 1 *Мгц*. Хим. эффекты вызывают, как правило, значительно большие сдвиги частот ЯКР Cl^{35}. На этом основании результаты измерений для каждого соединения усреднены по кристаллич. эффектам. Полученные числа с удовлетворительной точностью совпадают для I — III и IV — VII. Вторичным усреднением по этим группам получены частоты ЯКР Cl^{35}, характеризующие ионы JCl_2^- и JCl_4^- (19,2 и 22,3 *Мгц* соответственно). Опираясь на эти данные, авторы критикуют обычные соображения об участии d-электронов в межгалогенных связях; частоты ЯКР имеют не те значения, которые можно было бы ожидать при заметном вкладе d-орбит в хим. связь. Дано истолкование вычисленных квадрупольных констант связи (КС) с точки зрения резонанса ионных структур. Из обсуждения кристаллич. эффектов сделан вывод, что полученные КС характеризуют ионы JCl_2^- и JCl_4^- в кристалле. Эти средние кристаллич. КС не применимы при изучении свободных ионов. Отклонение КС в данном соединении от средних кристаллич. данных может описывать специфич. свойства исследуемого кристалла.

Э. Федин

45680. Применение парамагнитного резонанса для исследования реакций свободных радикалов. Тркал (Trkal Viktor), Чехосл. физ. ж., 1957, 7, № 4, 510—512

См. РЖХим, 1958, 3580.

45681. Сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса в переохлажденных растворах солей группы железа. Гарифьянов Н. С., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, 21, № 6, 824—827

Исследована сверхтонкая структура (СТС) линий парамагнитного резонанса в переохлажд. р-рах $^{51}V^{2+}$, $^{51}VO^{2+}$, $^{53}Cr^{3+}$, $^{55}Mn^{2+}$ и в смеси изотопов $^{63}Cu^{2+}$ и $^{65}Cu^{2+}$. В резонансных условиях, соответствующих зееман-эффекту в слабых полях, положение линий СТС в водн. р-рах хорошо описывается ф-лой $H = h\nu / g_F \beta$, где $g_F = g_e [F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)] / 2F(F+1)$; здесь g_e — фактор Ландє для электронной оболочки, F — результирующий момент ядра и оболочки, I — спин ядра, J — результирующий момент оболочки. Исследования имели целью проверку применимости этой ф-лы для р-ров солей элементов группы железа в переохлажд. состоянии, когда усреднение локальных электрич. полей за счет теплового движения затруднено. В переохлажд. р-ре Mn^{2+} вычисленное значение $g_F = 1$ хорошо совпадает с экспериментальным для частот $f \leqslant 150$ *Мгц*. В р-рах Cr^{3+}, V^{2+} и Mn^{3+} орбитальный момент «заморожен» локальными электрич. полями, поэтому применяемая ф-ла описывает положение линий СТС, если вместо J подставить суммарный спин иона S и вместо g_e — фактор спектроскопич. расщепления, причем должны быть выполнены резонансные условия, соответствующие зееман-эффекту в слабых полях. В р-рах VO^{2+} и Cu^{2+} СТС спектра парамагнитного резонанса не описывается приведенной ф-лой, что указывает на то, что орбитальный момент не полностью «заморожен». Измерения производились в диапазоне частот 58—600 *Мгц*. В качестве р-рителей использовались этиловый спирт и глицерин. Переохлажд. р-ры солей получались путем быстрого охлаждения жидким кислородом.

Б. Кочелаев

45682. Парамагнетизм растворов ароматических соединений в сильных кислотах. Мак-Лейн, Ваалс (Paramagnetism of solutions of aromatics in strong acids. MacLean C., Waals J. H. van der), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 3, 827 (англ.)

Исследован электронный парамагнитный резонанс (ПР) р-ров антрацена, пирена и тиантрена в 96%-ной

H_2SO_4 и безводн. HF. ПР наблюден только в р-рах H_2SO_4. Так как H_2SO_4 в отличие от HF обладает окислительными свойствами, авторы полагают, что ПР в р-рах ароматич. соединений в H_2SO_4 обусловлен продуктами их окисления, а не конъюгированными кислотными ионами, как предполагалось ранее (РЖХим, 1955, 9426)

А. Маненков

45683. **Измерение второго момента линий электронного парамагнитного резонанса, сильно суженных обменом.** Эрве (Mesure du second moment de raies de résonance paramagnétique à fort rétrécissement d'échange. Hervé Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 653—656 (франц.)

Методом, предложенным автором (РЖХим, 1957, 68210), измерен второй момент (ВМ) линии электронного резонанса в обугленной глюкозе. ВМ линии удается определить при довольно больших значениях ΔH модулирующего поля, как асимптоту графика зависимости ВМ от ΔH. Найденное для обугленной глюкозы значение ВМ равно 11 ± 2 $э^2$, что с помощью ф-лы Ван-Флека ВМ $= 5{,}1\ S\ (S+1)\ (g\beta n)^2$, S — спин частицы, позволяет оценить конц-ию парамагнитных центров $n = (1{,}0 \pm 0{,}2) \cdot 10^{20}$ $см^{-3}$. При измерениях на свободном радикале дифенилпикрилгидразил ВМ не поддается измерению из-за малых значений модулирующего поля (теоретич. значение ВМ равно ~ 3000 $э^2$).

К. Валиев

45684. **Магнитный ядерный резонанс в химии.** Лабхарт (Magnetische Kernresonanz in der Chemie. Labhart H.), Experientia, 1958, 14, № 2, 41—54 (нем; рез. англ.)

Изложение теории магнитного ядерного резонанса, принципов эксперим. исследования и ряда примеров применения к различным проблемам химии.

Д. Б.

45685. **Анализ спектров ядерного магнитного резонанса. II. Две пары эквивалентных ядер.** Попл, Шнейдер, Бернстейн (The analysis of nuclear magnetic resonance spectra. II. Two pairs of two equivalent nuclei. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 9, 1060—1072 (англ.)

Методом теории возмущений решается задача о спектре ядерного магнитного резонанса для молекул, содержащих 2 пары эквивалентных ядер со спином $^1/_2$, для случая, когда разность хим. сдвига для ядер A и B, $\eta H_0(\sigma_A - \sigma_B)$, одного порядка с константами ядерной спин-спиновой связи I. Это вызывает трудности при решении векового ур-ния для определения уровней энергии ядерных спинов, так как все члены гамильтониана должны учитываться вместе. Вычислены энергии и волновые функции уровней; найдены частоты и интенсивности ядерных магнитных переходов. Всего должно наблюдаться 12 линий. Проделанные расчеты позволили проанализировать спектры протонного резонанса нафталина, ортодихлорбензола и 1,2-хлорбромэтана. В первых двух случаях наблюдаются 12 линий, расположенных симметрично относительно центра спектра; в третьем случае спектр имеет несколько более сложный вид. Интервалы между линиями и интенсивности их удается интерпретировать при следующих значениях констант (в *гц*) (штрихом отмечены константы ядерной спин-спиновой связи для несоседних ядер A, B): $I_{AB} = 8{,}6$, $I' = 1{,}4$, $I_{BB} = 6{,}0$, $\eta H_0 |\sigma_B - \sigma_A| = 14{,}3$, $I_{AB} = 8{,}3$, $I' = 1{,}7$, $I_{AA} = 0$, $I_{BB} = 8{,}3$, $\eta H_0 |\sigma_A - \sigma_B| = 10{,}1$, $I_{AB} + I' = 15{,}2$, $I_{AB} - I' = \pm 3{,}1$, $I_{AA} - I_{BB} = \pm 1{,}0$, $\eta H_0 |\sigma_B - \sigma_A| = 8{,}9$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 65520.

К. Валиев

45686. **Сдвиги протонного резонанса в никелоцене.** Мак-Коннелл, Холм (Proton resonance shifts in nickelocene. McConnell H. M., Holm C. H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 314—315 (англ.)

На частоте 16 *Мгц* (поле 3750 *гс*) наблюдался магнитный резонанс протонов в никелоцене ($Ni(C_5H_5)_2$ (I)) Обнаружены необычно большие сдвиги резонансного поля в сторону увеличения: в толуоловом р-ре $1{,}10 \pm \pm 0{,}02$ *гс* по отношению к протонам толуола; в твердом поликристаллическом I $1{,}20 \pm 0{,}02$ *гс* по отношению к протонам в воде, содержащей 0,05% Mn^{2+} по весу. Ширина линии (измеренная по расстоянию между максимумом и минимумом на кривой производной линии поглощения) в р-ре 0,07 *гс*, в твердом I 3,40 *гс*. Сдвиги гораздо больше, чем может дать обычное диамагнитное экранирование или анизотропные локальные поля, создаваемые парамагнитными ионами (I парамагнитен). Сдвиги можно объяснить по направлению и по величине, предположив, что неспаренные электроны Ni перемещаются к ароматич. кольцам циклопентадиенила. Используя теоретич. ф-лу для сдвига, выведенную для этого случая (РЖХим, 1956, 77323, 1957, 7162, 53711, 1958, 10347), авторы нашли, что неспаренные электроны на 50% локализованы у ароматич. колец.

Л. Шекун

45687. **Аномальная температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации в ферроцене.** Холм, Айберс (Anomalous temperature dependence of the spin-lattice relaxation time in ferrocene. Holm C. H., Ibers James A.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1753 (англ.)

Изучен протонный резонанс в дициклопентадиениле железа (ферроцен). Обнаружено неожиданное десятикратное увеличение отношения сигнала протонного резонанса к шумам при понижении т-ры от 190 до 110° К. В интервале т-р 300—110° К 2-й момент и ширина кривой поглощения оставались постоянными, что указывает на то, что структура ферроцена не изменяется. Обнаруженный эффект объясняется аномальным сокращением времени спин-решеточной релаксации за счет участия в механизме релаксации переноса электронов. Измерения производились на частотах 16 и 2 *Мгц* при постоянном магнитном поле 3750 и 470 *гс* соответственно.

Б. Кочелаев

45688. **Ядерный магнитный резонанс водорода в металлах.** Ориани, Мак-Климент, Янгблад (Nuclear magnetic resonance of hydrogen in metals. Oriani R. A., McCliment E., Youngblood J. F.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 330 (англ.)

Изучался магнитный резонанс (МР) протонов водорода, растворенного в V и Ta. Образцы порошкообразные, с 66 и 33% H соответственно. Постоянное магнитное поле было около 1500 *гс*, т-ра 25°. Обнаружен сдвиг частоты $\Delta\nu$ МР по отношению к резонансной частоте протонов воды. В воду было добавлено такое кол-во $MnCl_2$, чтобы ширина протонной линии была равна 0,3 *гс*. Для V $\Delta\nu/\nu = -0{,}0095\%$, для Ta 0,0000%, точность измерений 150 *гц*. Ширина линий 0,30 и 0,33 *гс* соответственно. Величины сдвигов показывают, что на ядра H действуют примерно такие локальные поля, как в молекуле воды. Авторы нашли также, что сдвиг частоты МР ядер V, содержащего водород, по сравнению с чистым V необычно велик; +0,17%. МР ядер Ta в р-ре Ta-H наблюдать не удалось.

Л. Шекун

45689. **Влияние среды на спектр ядерного магнитного резонанса в жидкостях. II. Простые алифатические молекулы. III. Ароматические вещества.** Ботнер-Бай, Глик (Medium effects in nuclear magnetic resonance spectra of liquids. II. Simple aliphatic molecules. III. Aromatics. Bothner-By Aksel A., Glick Richard E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1647—1650, 1651—1654 (англ.)

II. Магнитное поле на ядрах атомов, исследуемых методом ядерного магнитного резонанса в жидких

в-вах, отличается от приложенного внешнего поля. Это смещение поля вызывается тремя независимыми причинами: 1) внутримолекулярным диамагнитным экранированием ядер, 2) эффектами, обязанными взаимодействиям между молекулами компонент смеси (напр., хим. р-циями или обменом), 3) объемным намагничиванием образца. Последний эффект для цилиндрич. образца, ось которого перпендикулярна направлению приложенного магнитного поля, приводит к тому, что магнитное поле H, действующее на ядро, должно равняться: $H = S_i H_i^0 (1-2\pi k/3)$... (1), где H_i^0 — приложенное поле, S_i — константа диамагнитного экранирования, k — объемная восприимчивость образца. Авторы проверили это соотношение на большом числе р-ров простых алифатич. в-в, измеряя положение линий протонного резонанса в этих соединениях. Оказалось, что в среднем для всех исследованных соединений выполняется соотношение $H = S_i H_i^0 (1-2{,}6k)$... (2). Обсуждаются возможные причины расхождения (2,6 $2\pi/3$) этого соотношения с теоретическим (1).

III. Показана неприменимость к р-рам ароматич. в-в соотношения $H = S_i H_i^0$ $(1-\alpha k)$, (1) связывающего внешнее поле H_i^0 и поле на ядре H и установленного авторами для смесей простых алифатич. в-в. На частоте 40,01 *Мгц* изучался протонный резонанс 1) на протонах ароматич. в-в, растворенных в алифатич. в-вах; 2) на протонах алифатич. в-в в ароматич. р-рителях; 3) на ароматич. в-вах в ароматич. р-рителях. В первом случае (изучались р-ры бензола, толуола, хлорбензола, бензонитрила в ацетоне, диоксане, CCl_4, $CHCl_3$, CH_3J, CH_2Br_2) положение линии протонного резонанса при высокой конц-ии ароматич. в-ва изменяется нелинейно с конц-ей р-ра; кроме того, все линии лежат в меньших, по сравнению с вычисленным из ур-ния (1), полях. Результаты измерений удается согласовать с ур-нием (1), если уменьшить объемную восприимчивость ароматич. в-ва на величину 0,25—$0{,}30 \cdot 10^{-6}$ по сравнению с макроскопически измеренным значением. Линии протонного резонанса алифатич. в-в в ароматич. р-рителях (ацетон, диоксан, $CHCl_3$, CH_3J, CH_2Br_2 в бензоле, толуоле, хлорбензоле и бензонитриле) смещены в более высокие поля, чем это определяется из ур-ния (1), что показывает наличие аномального диамагнитного экранирования в этих р-рах. Положение линии протонного резонанса в смесях ароматич. в-в не подчиняется ур-нию (1). Аномальное диамагнитное смещение линии во второй группе опытов объясняется наложением на внешнее поле поля круговых токов, текущих вдоль ароматич. кольца и наведенных внешним полем (РЖХим, 1957, 65521). Среднее значение напряженности поля круговых токов на протоне алифатич. в-ва, видимо, коррелирует с измеренными значениями смещения. Обсуждается природа смещения в смесях ароматич. в-в. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 65523. К. В.

45690. Изучение дисперсии оптической вращательной способности. VIII. α,β-Ненасыщенные кетоны и влияние растворителя. Дьерасси, Риникер, Риникер (Optical rotatory dispersion studies. VIII. α,β-unsaturated ketones and solvent effects. Djerassi Carl, Riniker Rosemarie, Riniker Bernhard), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6377—6389 (англ.)

Исследовано влияние р-рителя на форму кривой дисперсии оптич. активности. Разрешение тонкой структуры уменьшается с ростом полярности р-рителя. Лучше всего разрешение в октане, несколько хуже в диоксане и совсем отсутствует в метаноле. В качестве универсального р-рителя авторы выбрали диоксан из-за плохой растворимости ряда в-в в октане. Приведены численные результаты измерений и графики кривых вращательной дисперсии 68 моно- и полициклич. кетонов. Измерения проводились в свете ксеноновой лампы, чтобы получить более детальную структуру спектра в области $\lambda \sim 300$ *мμ*. Ошибка опыта в наиболее чувствительной к стереохим. строению области до 450 *мμ* не превышала 3%, в области 450—700 *мμ* — доходила до 10%. Сравнение кривых разных производных кетонов указывает на слабость влияния аддитивных заместителей. Отличие кривых 8 α-тестостерона, $\Delta^4$8α-андростен-3,17-диона и 8α-прогестерона от кривых исходных 17- или 20-кетостероидов объясняется тем, что одно из колец производных соединений перешло от формы кресла к форме ванны. Сходство кривой 1-метил-19-норпрогестерона с кривой 8-изопрогестерона подтверждает, что атом С—10 1-го соединения имеет β-ориентацию (по аналогии с угловой метильной группой 2-го). Часть VII см. РЖХим, 1958, 43476. Э. Бютнер

45691. Диэлектрическая проницаемость газов в области поглощения вращательных частот. Богс, Томпсон, Крейн (The dielectric constant of gases in the region of rotational absorption frequencies. Boggs James E., Thompson Carol May, Crain Cullen M.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1625—1627 (англ.)

В диапазоне 8850—9500 *Мгц* определены диэлектрич. проницаемости H—C≡C—CN (I) и $(CH_3)_3CJ$ (II) в газовой фазе при 42°. В исследуемом диапазоне частот мол. поляризация сохраняет постоянное значение 278 *см*³ для I и 110,5 *см*³ для II, не обнаруживая никаких отклонений от постоянных величин вблизи частот вращательных переходов. Для I мол. поляризация при 9400 *Мгц* такая же, как и при низких частотах; в случае II, а также CH_3Cl (III) и CH_3CCl_3 (IV) диэлектрич. проницаемость при 9400 *Мгц* меньше статической. Для III и IV в исследуемом диапазоне частот мол. поляризация линейно убывает с ростом частоты; наклон — $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ *см*³/*Мгц* для III и $-2{,}02 \cdot 10^{-3}$ *см*³/*Мгц* для IV. Т. Бирштейн

45692. Микроволновое поглощение и структура молекул в жидкостях. XX. Времена диэлектрической релаксации и форма молекул замещенных бензолов и пиридинов. Петро, Смит (Microwave absorption and molecular structure in liquids. XX. Dielectric relaxation times and molecular shapes of some substituted benzenes and pyridines. Petro Anthony J., Smyth Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6142—6147 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости и потери при длинах волн 1,23; 3,22 и 10,0 *см* и статич. диэлектрич. проницаемость при 300 *м* и т-рах 20,40 и 60° в толуоле (I), стироле (II), этилбензоле (III), изопропилбензоле (IV), *о*-ксилоле (V), *м*-ксилоле (VI), *п*-хлортолуоле (VII), α-пиколине (VIII), 2-(IX) и 4-винилпиридине, (X), 2-(XI) и 4-этилпиридине (XII) в жидком состоянии, а также в р-рах VII в бензоле, *п*-ксилоле и *п*-дихлорбензоле. По величине крит. длины волны определялось макроскопич. время релаксации $\tau_м$. Наблюдался рост $\tau_м$ с ростом замещающих групп в производных бензола, за исключением стирола. При 20° $\tau_м \cdot 10^{11}$ сек. равно: 0,65; 0,64; 1,17; 1,88; 0,82; 0,86 для I—VI соответственно. Аномально малое $\tau_м$ II обусловлено плоской структурой молекул. В случае полярных молекул вводились поправки на внутреннее поле и определялось молекулярное время релаксации τ_μ. Найдено, что отношения τ_μ / η (η — вязкость) при постоянной т-ре или значения τ_μ при постоянных η близки для в-в с молекулами подобной формы и размеров, хотя и обладающих различной степенью полярности. Величина τ_μ / η мало меняется также для жид-

кого VII и его р-ров в неполярных р-рителях, молекулы которых по форме и размерам близки к VII (в качестве η бралась η-р-рителя). По температурной зависимости η и τ вычислены энергии активации для вязкого течения ΔH_v и диэлектрич. релаксации ΔH_ε. Для плоских молекул $\Delta H_v - \Delta H_\varepsilon \approx 1$ *ккал/моль*, так как диэлектрич. релаксация связана лишь с вращением молекул, тогда как вязкое течение — также и с трансляцией. С ростом отклонений от плоской структуры величина $\Delta H_v - \Delta H_\varepsilon$ убывает; так, для III она составляет 0,2 *ккал/моль*. Для всех исследованных молекул $\Delta H_v = 2{,}0$—$2{,}5$ *ккал/моль*, $\Delta H_\varepsilon = 1{,}4$—$2{,}0$ *ккал/моль*, свободная энергия $\Delta F_\varepsilon = 2$—4 *ккал/моль*; энтропия ΔS_ε от -1 до -4. Отрицательное значение ΔS_ε указывает, что релаксация осуществляется как кооперативный процесс. Часть XIX см. РЖХим, 1958, 24056. Т. Бирштейн

45693. **К вопросу о структуре дибензилфосфита.** Эме, Герман, Феннер (Beiträge zur Struktur des Dibenzylphosphits. Oehme Friedrich, Hermann Holger, Venner Harry), Chem. Ber., 1957, 90, № 5, 772—776 (нем.)

На основании диэлектрич. измерений, а также определения парахора (*P*-569) авторы предлагают для дибензилфосфита (I) структурную ф-лу типа $C_6H_5CH_2$—O—PH(→O)—O—$CH_2C_6H_5$ вместо предложенной Арбузовым (Докл. АН СССР, 1946, 54, 603). Из сравнения концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости (ε) для системы диэтиловый эфир (II) — I в CCl_4 с системами, в которых II образует водородную связь, а также из концентрационной зависимости дипольного момента I авторы заключают, что группа P—H в I не дает водородной связи с группой-донором электронов. Из этого авторы делают вывод, что предлагаемая Арбузовым (см. ссылку) схема димеризации молекул I с образованием водородного мостика P—H... O=P маловероятна; имеет место лишь ассоциация кетонного типа. Г. Карцев

45694. **Дипольный момент перхлорилфторида.** Мэриотт, Крайдер (Dipole moment of perchloryl fluoride. Maryott A. A., Kryder S. J.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1221—1222 (англ.)

С помощью ранее описанного метода (РЖХим, 1957, 22019; 1958, 23901) определен дипольный момент ClO_3F по результатам измерений нерезонансных диэлектрич. потерь. При частотах 2300 и 9065 *Мгц* выполнялась зависимость $p^2/\varepsilon'' = a + bp^2$, указывающая, что потери могут быть описаны ур-нием Дебая с одним релаксационным параметром $\Delta\nu/p = 0{,}055$ *см*$^{-1}$ *атм*$^{-1}$, соответствующим эффективному диаметру столкновений для реориентации молекул 6,2 A. Дипольный момент ClO_3F определен по величине (ε''/p) (макс.) $= 0{,}23 \cdot 10^{-6}$ *атм*$^{-1}$ и оказался равным $\mu = 0{,}023 \pm 0{,}003$ *D*. При этом было использовано приближение симметричного волчка ($B = A$), что не вносит существенной ошибки. Т. Бирштейн

45695. **Дипольные моменты комплексных соединений тетрахлорида циркония со сложными эфирами одноосновных кислот. XII.** Осипов О. А., Клетеник Ю. Б., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2921—2927

Измерены дипольные моменты в бензоле мол. соединений $ZrCl_4$ со сложными эфирами состава 1 : 2. Найдены значения (в *D*) для соединений с $HCOOC_2H_5$ 7,63, с $HCOOC_3H_7$ 7,76, с $CH_3COOC_2H_5$ 6,75, с $CH_3COOC_3H_7$ 6,73, с $CH_3COOC_4H_9$ 6,74, с $CH_3COOCH_2C_6H_5$ 6,54, с $C_3H_7COOC_2H_5$ 5,23. Из этих результатов делается вывод, что в мол. соединениях имеются донорно-акцепторные связи между Zr и одним из атомов O в эфире. Для эфиров одной органич. к-ты разность моментов мол. соединения и исходного эфира практически постоянна (4,90—5,06 для формиатов 4,10—4,20 для ацетатов и 2,76 для $C_3H_7COOC_2H_5$). По мнению авторов, это указывает на одинаковую прочность связей с эфирами данной к-ты. С ростом мол. веса к-ты прирост момента при комплексообразовании уменьшается. Авторы связывают это с усилением диссоциации $ZrCl_4 \cdot 2A \rightleftarrows ZrCl_4 + 2A$ или $ZrCl_4 \cdot A + A$. Большие значения моментов мол. соединений свидетельствуют об их *цис*-строении. Часть XI см. РЖХим, 1958, 164. М. Дяткина

45696. **Дипольные моменты некоторых ароматических нитросоединений в связи с стерическим затруднением мезомерного эффекта нитро-группы.** Литтлджон, Смит (The dipole moments of some aromatic nitro-compounds in relation to the steric inhibition of the mesomeric effect of the nitro-group. Littlejohn A. C., Smith J. W.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2476—2482 (англ.)

Измерены дипольные моменты (μ в *D*) в бензоле 4-нитродифенила (I) 4,36; *п*-хлорнитробензола (II) 2,57; *п*-бромнитробензола (III) 2,65; 1-хлор-2,4-динитробензола (IV) 3,32; 1-бром-2,4-динитробензола (V) 3,39; 2,4-динитродифенила (VI) 4,33; 2,4,6-тринитродифенила (VII) 1,57; 1,3,5-трибром-2-нитробензола (VIII) 3,14; 1,3,5-трибром-2,4-динитробензола (IX) 3,12; 1-*трет*-бутил-2,4-динитробензола (X) 4,53. Сравнением μ, вычисленных по векторной сумме (с учетом и без учета индуктивного эффекта), с μ экспериментальными показано, что молекулы всех данных и аналогичных им нитропроизводных копланарны (небольшое смещение групп возможно лишь в плоскости молекулы); индуктивный эффект заместителей значительно уменьшает μ(эфф.) NO_2-группы (μ_{NO_2}) в случае *о*-Cl-, *о*-Br и *о*-*трет*-C_4H_9 и мало сказывается в случае *о*-CH_3-группы. μ_{NO_2} в 2-хлор-1,3,5-тринитробензоле, VIII и IX почти не отличается по величине от μ_{NO_2} в насыщ. алифатич. соединениях, что свидетельствует о почти полном отсутствии мезомерного эффекта NO_2-группы. В тризамещ. нитробензолах, как полагают авторы, атом галогена в ортоположении к NO_2-группе более затрудняет мезомерный эффект, чем CH_3 — группа. Влияние заместителей сильнее выражено в тринитросоединениях, чем в тризамещ. нитробензолах. Г. Карцев

45697. **Физические свойства и химическое строение. Часть XXVI. Дипольные моменты алкилбензолов.** Кампер, Вогел, Уокер (Physical properties and chemical constitution. Part XXVI. The dipole moments of alkylbenzenes. Cumper C. W. N., Vogel A. I., Walker S.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3640—3643 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (часть XXV, РЖХим, 1958, 42321) из концентрационной зависимости диэлектрич. проницаемости и плотности измерены при 25° в бензоле дипольные моменты μ' (в *D*; первая цифра для случая электронной поляризации (P_E), приравненной к молекулярной рефракции (*MR*) для линии *D* натрия) и μ'' (для случая P_E, приравненной к *MR*, экстраполированной к бесконечно длинным волнам) следующих алкилбензолов: метил 0,37; 0,34; этил 0,39; 0,35; *н*-пропил 0,42; 0,37; изопропил 0,43; 0,38; *н*-бутил 0,43; 0,37; *втор*-бутил 0,45; 0,39; *трет*-бутил 0,45; 0,40. Для μ'' величины атовной поляризации взяты по Альтшуллеру (РЖХим, 1955, 33868). μ, рассчитанные по эмпирич. ур-нию: $\mu = -\mu_{C-H} + \mu_R + I$, где μ_{C-H} — момент связи водорода, соединенного с C бензольного кольца, *I* — момент, индуцированный в бензольном кольце в случае замещения водорода алкильной группой R, и μ_R — момент алкильной группы, совпадают с измеренными. Изменение μ кольца при введении алкильной группы в ряду алкил-

бензолов больше, чем в ряду 4-алкилпиридинов. Сравнение величин μ алкилбензолов в бензоле с μ в жидком состоянии дает достаточное совпадение, исключая *трет*-бутилбензол. Сравнение μ опытных в газообразном состоянии с рассчитанными дает менее удовлетворительные результаты. М. Луферова

45698. Дипольные моменты пространственных изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолинов. Шидовская А. Н., Сыркин Я. К., Назаров И. Н., Соколов Д. В., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 2, 241

Измерены дипольные моменты трех пространственных изомеров 2-метил-4-кетодекагидрохинолинов. Равенство моментов всех изомеров указывает на одинаковые конфигурации полярных групп. Резюме авторов

45699. Исследование магнитных свойств полностью делокализованной химической связи. Маршан (Recherches sur le magnétisme de la liaison chimique totalement délocalisée. Marchand André). Ann. chimie, 1957, 2, № 7-8, 469—526 (франц.)

Излагаются результаты эксперим. и теоретич. исследований магнитных свойств сажи и графита. Рассматривается зависимость низкотемпературной диамагнитной восприимчивости χ сажи от среднего диаметра L_a графитоподобных плоскостей в кристаллитах. Отмечается резкое возрастание функций $\chi(L_a)$ в области 45 А $\leqslant L_a \leqslant$ 200—250 А (где значение χ увеличивается в 8 раз), в то время как при переходе от бензола (L_a = 2,5—3А) к кристаллитам сажи с L_a = 45А, и при переходе от сажи с L_a = 200—250 А к графиту ($L_a = \infty$) χ меняется сравнительно слабо. Приводятся результаты эксперим. исследования температурной зависимости χ для 6 образцов сажи с диаметрами графитоподобных плоскостей у кристаллитов от 36 до 200—250 А в интервале т-ры от 80 до 1300° К. Температурный ход χ сильно зависит от L_a. Так, при L_a = = 36 А функция χ (T) практически постоянна в указанном интервале т-р В то же время при L_a = 200—250 А χ убывает в 3 раза при переходе от 80 к 1300° К. Проводится теоретич. рассмотрение зависимости магнитных свойств угольного кристаллита от его размеров и от т-ры. На основе гипотезы, согласно которой диамагнитная восприимчивость кристаллита аддитивно складывается из трех частей: $\chi = \chi_{||} + {}^1/_3(\Delta\chi + K)$, где $\chi_{||}$ — изотропная часть диамагнитной восприимчивости атомных электронов; $\Delta\chi$ — анизотропная диамагнитная восприимчивость π-электронов, движущихся по сетке сопряженных связей, описываемая известной теорией Лондона; K — добавочный анизотропный вклад в диамагнитную восприимчивость кристаллита, обусловленный свободными носителями заряда (дырками) в низшей π-электронной зоне. Вклад первых двух членов в χ автор принимает равным $-2{,}55 \cdot 10^{-6}$. Для теоретич. вычисления K результаты теории Ландау (Landau L., J. Phys., 1930, 64, 629) применяются к двумерному газу свободных носителей заряда, движущихся вдоль графитоподобных плоскостей кристаллитов угля. Теория содержит два параметра: коэф. α, определяющий эффективную массу дырки ($m^* = m/\alpha$), и ν — конц-ию дырок. Показывается, что полученная таким путем теоретич. ф-ла $K(T) = K_0[1 - \exp(-T_0/T)]$ (T_0 — т-ра вырождения дырочного газа) приводит к хорошему согласию с опытом. При этом параметры α и ν (а также выражающиеся через них T_0 и K_0) для отдельных образцов сажи заключены между предельными значениями, относящимися к случаям $L_a = \infty$ и L_a = 62 А: 350° К $\leqslant T_0 \leqslant$ 660° К; $28{,}95 \cdot 10^{-6} \geqslant -K_0 \geqslant 5{,}61 \cdot 10^{-6}$; $1{,}12 \cdot 10^{-5} \leqslant \nu \leqslant 1{,}09 \cdot 10^{-4}$ (на атом); $296 \geqslant \alpha \geqslant 57$. Найденные для графита значения α и ν удовлетворительно согласуются с результатами, полученными другими методами. Показывается, что температурная зависимость диамагнитной восприимчивости антимонида индия удовлетворительно интерпретируется с помощью модели 3-мерного газа свободных носителей заряда с изотропной эффективной массой, составляющей для электронов проводимости 27—34 m, а для дырок от 7 до 10 m. Т. Ребане

45700. Магнитная восприимчивость ванадатов неодима и празеодима. Виккери, Кланн (Magnetic susceptibilities of vanadates of neodymium and praseodymium. Vickery R. C., Klann Ardys), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1219—1220 (англ.)

На магнитных весах Гуи при т-ре 289° К производились измерения магнитной восприимчивости χ для ванадатов $NdVO_4$, $PrVO_4$ (I), а также для соединений $NdVO_3$, $PrVO_3$ (II), полученных в твердом р-ре Ln_2O_3-V_2O_5 после нагревания его в течение 24 час. при т-ре 900—1200° С. Методом дифракции рентгеновских лучей установлено, что кристаллич. структура I может быть описана при помощи тетрагональной элементарной ячейки со сторонами a_0 7,31, c_0 6,45 А и c_0/a_0 0,88. Это согласуется с имеющимися данными (Milligan и др., J. Phys. Chem., 1949, 53, 227—234) для $NdVO_4$. В этой же работе элементарная ячейка $PrVO_4$ характеризуется несколько меньшими сторонами, что может быть обусловлено растворенным в $PrVO_4$ двуокисью празеодима. II имеет куб. перовскитную структуру со стороной 3,90 А (РЖХим, 1955, 39558). Результаты измерений показывают, что χ аддитивна в $NdVO_4$, несколько превышает аддитивное значение χ_+ в $NdVO_3$, $\sim$2 раза превышает χ_+ в $PrVO_4$ и $\sim$2,5 раза превышает χ_+ в $PrVO_3$. Сделан вывод, что значительное увеличение χ для окислов, образующих перовскитные решетки, возможно только в таких двойных системах из окисей, где каждый из ионов металла может иметь различные валентности. В таких системах (РЖХим, 1958, 38703) гейзенберговские обменные взаимодействия достигают максимума и могут обусловить значительное увеличение χ по сравнению с χ_+. У. Копвиллем

45701. Поверхность потенциальной энергии крутильного колебания диметилового эфира. Масико (Mashiko Yoichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 8, 1131—1139 (японск.)

Учитывая потенциал отталкивания между атомами Н, рассчитан потенциал, препятствующий внутреннему вращению в $(CH_3)_2O$, как функция поворота метильных групп. Сделано предположение, что потенциал между атомами Н имеет вид $k \cdot r^{-n}$, где n равно 6, а k выбрано таким образом, чтобы потенциальный барьер, препятствующий свободному вращению, был близок к экспериментальному. Минимум потенциальной функции найден для формы молекулы, имеющей симметрию C_2. Эта форма на 540 *кал/моль* более стабильна, чем имеющая симметрию C_{2v}. Стабильная форма молекулы не имеет других элементов симметрии, кроме оси вращения второго порядка, и, согласно этому, предположено, что при низких т-рах $(CH_3)_2O$ существует в двух формах, каждая из которых является оптич. антиподом другой.

Chem. Abstrs., 1957, 51, № 21, 1601. M. Kubo

45702. Поворотная изомерия 1,2-дихлор-2-метилпропана. Хаяси (Hayashi Michiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 5, 536—542 (японск.)

С целью изучения поворотной изомерии 1,2-дихлор-2-метилпропана (I) получены ИК-спектры I в газообразном, жидком и твердом состояниях и спектр комб. рас. жидкого I. В газообразном и жидком состояниях I существует в *транс-* и *гош*-форме, а в твердом состоянии только в *транс*-форме. В газообразном состоянии при комн. т-ре *транс*-форма более стабильна, чем *гош*-форма. С ростом т-ры конц-ия молекул

в *гош*-форме растет. В жидком состоянии *транс*- и *гош*-форма имеют приблизительно одинаковую стабильность.

Chem. Abstrs., 1957, 51, № 15, 11070. M. Kubo

45703. **Окислительно-восстановительные процессы при образовании соединений внедрения с циклодекстрином. Брозер, Бар** (Redoxvorgänge bei Cyclodextrin-Einschlußverbindungen. Broser W., Bahr Ch.), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 3, 121—129 (нем.)

45704. **Связь между строением молекул и их способностью к образованию комплексов с ангидридом тетрахлорфталевой кислоты. Быу-Хой, Жаккиньон** (Relations entre structure moléculaire et formation de complexes avec l'anhydride tétrachlorophtalique. Buu-Hoï N. P., Jacquignon Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 488—502 (франц.)

Ангидрид тетрахлорфталевой к-ты (I) дает в безводн. CH_3COOH комплексы (К), с *а*) полициклич. углеводородами и их производными, включающими атомы O и S; *б*) производными группы индола; *в*) производными группы карбазола; *г*) производными нафталина, содержащими метокси или оксигруппы. К образуются исключительно в отношении 1 : 1. Увеличение конденсированности циклич. компонент К и введение в них электронодонорных заместителей (алкил, аралкил, алкокси) увеличивают устойчивость К и углубляют его окраску. Введение электроноакцепторных групп (галогены, NO_2, COOH, CHO) снижает устойчивость К. При нагревании К диссоциируют и не имеют постоянной т-ры плавления, что делает их менее удобными для идентификации. С другой стороны, I не дает комплексов с 1) N-фенил-α-нафтиламином и его гомологами, 2) 2-фенилпирроколином, 3) 2,5-диметил-1-фенилпирролом, 4) N-метилфенотиазолом и их замещенными, 5) акридином и его производными, 6) ароматич. оксикетонами, даже содержащими конденсированные остатки. Эта избирательность позволяет применять I для разделения смесей. Н. Спасокукоцкий

45705. **Инфракрасные спектры молекулярных соединений с галогенидами металлов. Филимонов В. Н., Быстров Д. С., Теренин А. Н.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 3, № 5, 480—494

Исследованы ИК-спектры поглощения в области 700—8000 *см*$^{-1}$ мол. соединений (МС) NO (**I**), ацетонитрила (**II**), пиридина (**III**), циклогексена (**IV**), ацетона (**V**) и метанола (**VI**) с $AlBr_3$ (**VII**), $AlCl_3$ (**VIII**) и $SnCl_4$ (**IX**). Обнаружены значительные изменения частот, характерных для определенных связей присоединившихся органич. молекул и **I**, непосредственно выявляющие электроноакцепторную природу указанных галогенидов и место их присоединения к молекулам лигандов. Применялась методика сорбции лиганда сублимированным слоем галогенида (РЖХим, 1956, 61209). В спектрах твердых МС **I** с **VII** (20°) и **IX** (—180°) частота колебания выше на 266 *см*$^{-1}$ у **I** с **VII** и на 324 *см*$^{-1}$ — с **IX** по сравнению со свободной газообразной или жидкой **I**. Это связано с частичным переходом разрыхляющего $\Pi_g 2p$-электрона к электроноакцепторной молекуле **VII** или **IX**, в результате чего связь между атомами N и O приближается к тройной связи в $N{\equiv}O^+$. Адсорбированная при —190° на силикагеле, алюмогеле и алюмосиликатном катализаторе **I** обнаруживает в спектре полосы 1865 и 1765 *см*$^{-1}$, одинаковые с полосами твердой **I** и мало отличающиеся от частот жидкой **I**, которые, по-видимому, принадлежат димерам $(NO)_2$. Подобные эффекты наблюдались в спектрах твердых МС **II** и **III**, при этом в **III** исчезает дублет 990, 1030 *см*$^{-1}$ и появляется полоса с максимумом 1020—1017 *см*$^{-1}$; таким образом имеется аналогия со взаимодействием **III** с протоном к-ты и **VII**, **VIII** и **IX** ведут себя как сильные к-ты даже в отсутствие соответствующих галоидоводородов. Частоты связи C=C в МС **IV** с **VII**, **VIII** и **IX** уменьшаются на 115—125 *см*$^{-1}$ (π-комплекс). В спектре **V** частота связи C=O уменьшается с 1710 до 1545 *см*$^{-1}$. Отмечается, что изменение обертонной полосы CH диэтилового эфира, совершенно аналогично наблюдаемому в оксониевых соединениях; уменьшение частот O—H и C—O в **VI** при одновременном повышении частоты C—H. В. Быховский

45706. **Кристаллические гидраты спиртов. Хатт** (The crystalline hydrates of alcohols. Hatt H. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 48—49 (англ.)

Обсуждаются условия, необходимые для образования кристаллич. гидратов (КГ) спиртов пентаметилэтанола и некоторых его производных. Показано, что главную роль играют стерич., а не хим. факторы: увеличение молекулы пентаметилэтанола на CH_2 уничтожает способность к образованию КГ, тогда как замена CH_3 на винил, этинил или Cl возможна без снижения этой способности; замыкание цикла увеличивает диапазон таких допустимых изменений. Автор связывает склонность к образованию КГ с фактом подавления внутримолекулярных водородных связей вследствие стерич. затруднений. Аналогично обсуждаются КГ гликолей — пинакона и его производных. А. Сергеев

45707. **К вопросу о связи между стерической структурой молекул органических соединений и константами диссоциации. II. Карбоновые кислоты. Широкман, Этвёш** (Contribution to the correlation of steric structure with dissociation constants in organic compounds. II. Carboxylic acids. Sirokmán F., Ötvös L.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, **2**, № 1-4, 127—136 (англ.)

Рассмотрены литературные данные по константам диссоциации карбоновых к-т различных классов в связи с вопросом о корреляции между этими величинами и особенностями стереохимии молекул. На примере β-диалкилкротоновых и других к-т обнаружен стерич. эффект 1-го рода. Наличие этого эффекта приводит к понижению силы к-т, что особенно заметно при проведении измерений в неводн. р-рителях. Показано, что аномальное значение K_A пропионовой к-ты, полученное при измерении в водн. р-ре, связано со специфич. взаимодействием с молекулами H_2O, природа которого не ясна. Предложен новый метод обнаружения водородной связи, основанный на измерении K_A в разных р-рителях. В методе используется факт изменения прочности водородной связи в зависимости от полярности р-рителя, что отражается на значениях K_A. Результаты анализа данных по K карбоновых к-т применен для определения конформации некоторых соединений. Часть I см. РЖХим, 1958, 31460. В. Алексанян

45708 Д. **Спектральное исследование в инфракрасной области взаимодействия молекул с активными центрами силикатных адсорбентов и металлсодержащих пигментов. Сидоров А. Н.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Гос. оптич. ин-т, б. м., 1958

См. также: Структура молекул: по рентген. данным 45732, 45735, 45742. Теория твердого состояния 45746—45750, 45752, 45871. Энергия связей 46159. Спектры 45785, 45794, 46229, 46594, 46599. Магнитные св-ва 45810—45818, 45820, 45822—45824, 46203. Реакцион. способность 46586; 17554Бх. Межмол. взаимодействие и водородная связь 45739, 45740. Электрич. прочность и мол. структ. жидкостей 45838. Колебат. возбужден. молекулы кислорода 46036

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. В. Шехтер.*

45709. **Атомная структура полевых шпатов. Перро** (La structure atomique des feldspaths. Perrault Guy), Ingénieur (Canada), 1957, 43, № 172, 24—27 (франц.)

Обзор. Библ. 26 назв. П. Зоркий

45710. **Синтез и свойства неорганических соединений германия. Новотный, Витман** (La synthèse et les propriétés des combinaisons minérales du germanium. Nowotny H., Wittmann A.), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 239—257 (франц.)

Обзор работ по кристаллохимии соединений Ge. Библ. 84 назв. П. Зоркий

45711. **Вычисление констант решеток в статистике кристаллов. Дом, Сайкс** (The calculation of lattice constants in crystal statistics. Domb C., Sykes M. F). Philos. Mag., 1957, 2, № 18, 733—749 (англ.)

Обсуждаются методы оценки и расчета некоторых констант, рассматриваемых в теории кооперативных явлений в кристаллич. решетках. Анализ литературных данных обнаружил ошибки и противоречия, имеющиеся даже в наиболее тщательных работах по этому вопросу. Предложены новые методы вычисления функций распределения спинов в модели Изинга, а также в различных решетках куб. симметрии. Я. Дорфман

45712. **Преобразования Фурье в цилиндрических координатах. Кормак** (Fourier transforms in cylindrical co-ordinates. Cormack A. M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 5, 354—358 (англ.)

Дан краткий расчет нескольких математич. выражений для вычисления преобразований Фурье в цилиндрич. координатах и систематич. вывод преобразований Фурье для кривых и поверхностей, которые удобно выражать в цилиндрич. координатах. Резюме автора

45713. **Способ расчета дебаеграмм кубических кристаллов с помощью логарифмической линейки. Багаряцкий Ю. А.**, Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 121—123

Предложен способ определения углов Θ для куб. кристаллов с известным периодом решетки и для данного излучения с помощью логарифмич. линейки. Возможно и решение обратной задачи: определение периода решетки или длины волны для данной системы линий. Э. Г.

45714. **Измерение рентгено-дифракционных кривых при помощи сцинтилляционного счетчика. Мёллер, Брассе** (Ausmessung von Röntgen-Interferenzkurven mit einem Szintillationszähler. Möller Hermann, Brasse Friedhelm), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, № 12, 831—837 (нем.)

Исследовано применение для анализа дифракции мягких рентгеновских лучей кристаллов NaJ, активированных Ta. Счетчик состоит из кристалла NaJ, окруженного оболочкой из окиси Mg с небольшим окном для пропуска лучей, и из вторичного электронного умножителя (трубки), с которым первичный счетчик соединен при помощи силиконового масла, имеющего коэф. преломления почти такой же, как у стекла, и не поглощающего влагу. Вторичный сигнал из трубки поступает на электронную схему — регистратор. Блок счетчика устанавливается на спец. гониометре. Отмечается, что сцинтилляционный счетчик обеспечивает значительно большую точность по сравнению с Г. — М.-счетчиком. Н. К.

45715. **Рентгеновский структурный анализ при помощи интегралов свертки. I. Определение численных значений и информационный анализ. Хоземан, Шокнехт. II. Методика измерений и определение электронной плотности в NaCl. Шокнехт** (Röntgen-Kristallstrukturanalyse mit Faltungsintegralen. I. Auswertungsverfahren und Informationsanalyse. Hosemann R., Schoknecht G. II. Meßverfahren und Bestimmung der Elektronendichte in NaCl. Schoknecht G.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 11, 932—939; № 12, 983—996 (нем.)

I. Предлагается новый метод расчета распределения электронной плотности (ЭП) в кристаллах. В основу кладется кривая атомного рассеивания мозаичного кристалла в координатах $\lg f - (2\sin\Theta/\lambda)^2$, экстраполированная до 0, что определяет число электронов в ячейке, и в сторону бо́льших значений $(2\sin\Theta/\lambda)$, что дает возможность избежать влияния обрыва ряда. Указывается, что неточность, вносимая этим путем, относится в основном к областям максим. ЭП (в пределах 0,1 A при Mo-K_α). Метод имеет преимущество перед подсчетом при помощи рядов Фурье в значительном сокращении времени, требующегося на расчеты.

II. На основе предложенного выше метода проведено определение ЭП в NaCl. Измерения велись на искусственно выращенных кристаллах каменной соли, на гранях (100), (110), (111) и (221). Интегральная интенсивность отражений определялась при помощи рентгеновского спектрографа с кварцевым монохроматором и Г.— М.-счетчиком (λMo-K_α). Из полученных кривых атомного рассеивания вычислены $F(Cl^-)$ и $F(Na^+)$ и отсюда кривые в полулогарифмич. масштабе, экстраполируемые, как указано выше, и служащие для расчета ЭП. Дано распределение ЭП в плоскости $(xy0)$, характерное для ионной структуры с уплотнением у анионов и разрежением у катионов. Экстраполяцией F-кривой к 0 найдено число электронов для Cl^- 18 и для Na^+ 10, что означает полную ионизацию. Произведена оценка ошибок, точность определена ±4%. Д. Агеева

45716. **Атомные факторы рассеяния для Mo+. Эйкхорн** (Atomic scattering factors for Mo+. Eichhorn Edgar L.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 11, 717—718 (англ.)

Сообщаются результаты нового подсчета атомной амплитуды рассеяния f в функции от $\sigma = \sin\Theta/\lambda \cdot 10^{-8}$ для Mo^+, основанные на новых данных о величине самосогласованного поля, рассчитанных ранее (РЖХим, 1956, 57176) с помощью электронной счетной машины. Подсчет значений f выполнен с учетом вклада 9 электронных оболочек Mo^+ через интервалы σ в 0,02 до величины σ = 1,80. Результаты приведены в виде графика и таблицы. При σ > 0,4 получены заметные отличия от данных Джеймса и Бриндли. Б. Пинес

45717. **Поглощение УФ-лучей и двойные отражения рентгеновских лучей в алмазе. Френкель, Гальперин, Александер** (Ultraviolet absorption and double X-ray reflections in diamond. Fraenkel B. S., Halperin A., Alexander E.), Phys. Rev., 1957, 105, № 5, 1486—1487 (англ.)

40 образцов алмазов двух типов (I — абсорбируют УФ-лучи λ 3000 A, II — прозрачны для 2500 A) исследованы в камере с двойными отражениями рентгеновских лучей. Сравнивая интенсивности двойных отражений рентгеновских лучей (для II — значительно выше) и их расположение на снимках, авторы приходят к выводу, что совершенные кристаллич. мозаичные блоки в алмазах типа II крупнее таковых в алмазах типа I, но расположены более хаотично. Г. Попов

45718. **Об ослаблении рентгеновских отражений α-железа за счет экстинкции. Ильина В. А.,**

Крицкая В. К., Курдюмов Г. В., Физ. металлов и металловедение, 1957, 5, № 2, 381—383

Проверялась ошибка, вносимая эффектом экстинкции при определении статич. искажений решетки, на основании измерения угловой зависимости интенсивности рентгеновских интерференций. Деформированный порошок Fe отжигался при т-рах 500, 650, 700 и 750° и по рентгенограммам на Mo-излучении, которые фотометрировались на приборе МФ-4 (с записью кривой на самопишущем электронном потенциометре ЭПП-09), находились интенсивности интерференций от плоскостей с суммой квадратов индексов $\Sigma h_i^2 = 6$, 14, 26, 62. Только после отжига при 750° было замечено ослабление линий с $\Sigma h_i^2 = 6$ и 14. Линии же с $\Sigma h_i^2 = 26$, 62 и при этой т-ре отжига сохранили свою интенсивность. Аналогичное исследование на сплошных (не порошковых) образцах из закаленного железа (РЖФиз, 1957, 25353) позволило установить, что эффект экстинкции здесь начинает сказываться после отжига при 600°. Б. Пинес

45719. **Два борида со структурой цементита. Рундквист** (Two borides with the cementite structure. Rundqvist Stig), Nature, 1958, **181**, № 4604, 259—260 (англ.)

В системах Ni — B и Co — B, изученных рентгенографически (метод порошка, λCr-K_α и Cu-K_α), обнаружено 2 изоморфных борида Ni_3B (I) и Co_3B (II). Сплавы приготовлялись сплавлением смеси аморфного B (99,1%) с порошками Ni (99,8%) или Co (99,2% + + 0,45% Ni) в дуговой печи в атмосфере Ar. Найдены параметры ромбич. решетки: I *a* 4,389, *b* 5,211, *c* 6,619 A (параметры мало менялись для сплавов Ni-B разного состава), для II параметры колебались от *a* 4,408, *b* 5,223, *c* 6,629 до *a* 4,411, *b* 5,235 и *c* 6,634 A. Точность определения 0,05%. Приведены значения *I* линий порошкограммы. О. Гайсинская

45720. **Рентгенографическое изучение пентабромида ниобия. Ролстен** (An X-ray study of niobium pentabromide. Rolsten Robert F.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 126—127 (англ.)

Проведено предварительное рентгенографич. (методы порошка, Вейссенберга и прецессионный, λCu-K_α) исследование кристаллов $NbBr_5$, полученных бромированием Nb при 230—255° в атмосфере Ar. Подробно описываются аппаратура и методика синтеза. Кристаллы сохранялись и изучались без доступа воздуха. Параметры ромбич. решетки: *a* 6,125 A, *b* 12,92, *c* 18,60, ϱ(эксп.) 4,36, ϱ(выч.) 4,44, $Z = 8$, вероятная ф. гр. *Pbam*. П. Зоркий

45721. **Предварительное исследование борида кремния SiB_6. Клайн** (Preliminary investigations of the silicon boride SiB_6. Cline Carl F.), Nature, 1958, 181, № 4607, 476—477 (англ.)

Сплавлением элементов получены кристаллы SiB_6. Рентгенографически (методы вращения и Лауэ) определены параметры ромбич. решетки: *a* 14,60, *b* 18,40, *c* 10,02 A ϱ(эксп.) 2,45, $Z = 42,7$. О. Гайсинская

45722. **Нарушения структуры фторида лития при облучении нейтронами: субмикроскопические полости. Ламбер, Гинье** (Imperfections de structure du fluorure de lithium irradié aux neutrons' les cavités submicroscopiques. Lambert Marianne, Guinier André), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 23, 2791—2794 (франц.)

Характер рассеяния рентгеновских лучей дает указания на наличие полостей в LiF, облученном нейтронами. Определены размеры и конц-ия этих полостей при разных дозах облучения ($3 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{18}$ и $6 \cdot 10^{18}$ *нейтрон/см²*), а также после термич. восстановления при т-рах 250, 300, 350, 400, 450 и 500°. Предполагается, что эти полости заполнены газом (T и He, образовавшиеся при расщеплении Li, а также F_2, освободившийся после расщепления Li). В. Урбах

45723. **Газовые пузырьки квадратного сечения в облученных и отожженных кристаллах LiF. Сенио** (Square bubbles in irradiated and annealed lithium fluoride crystals. Senio Peter), Science, 1957, **126**, № 3266, 208 (англ.)

При облучении кристаллов LiF при 30° тепловыми нейтронами (интегральный поток $10^{17} - 3 \cdot 10^{18}$ *см*$^{-2}$) в кристаллах образуются газы по р-ции $_3Li^6 + {}_0n^1 = {}_2He^4 + {}_1H^3$. В результате отжига кристаллов при 660—820° газы собираются в поры квадратного сечения со стороной 0,01—0,02 *мм* и толщиной не больше 0,002 *мм*. Стороны этих квадратов параллельны плоскостям (100) кристалла. Поры образуются преимущественно по границам субструктуры. При увеличении времени или т-ры отжига растут размеры пор, но не их относительные положения. При т-рах > 820° легко образуются сферич. поры. Механизм образования пор не ясен. А. Хейнман

45724. **Кристаллическая структура трифторида марганца. Хепуэрт, Джек** (The crystal structure of manganese trifluoride, MnF_3. Hepworth M. A., Jack K. H.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 5, 345—351 (англ.)

Кристаллы MnF_3 монокл., *a* 8,904 ± 0,003, *b* 5,037 ± ± 0,002, *c* 13,448 ± 0,005 A, β 92,74° ± 0,04°, ф. гр. *C2/c*; структура псевдоромбоэдрич., положение атомов аналогично их положению в FeF_3. Основу структуры составляют цепи искаженных октаэдров MnF_6 (с неравными расстояниями Mn — F 2,09; 1,9 и 79 A). Структура относится к типу VF_3, но содержит более искаженные октаэдры. В результате обобществления вершин октаэдров по всей структуре идут бесконечные цепи... —Mn — F — Mn — F — Mn—..., причем в двух направлениях в такой цепи чередуются короткие и длинные расстояния Mn — F, а в третьем направлении расстояния одинаковые. Длинные расстояния MnF превышают сумму ионных радиусов Mn и F (2,0 A), а короткие меньше суммы ковалентных радиусов (1,89 A). Поскольку MnF_3 имеет магнитный момент 4,9 $м_B$, авторы полагают, что четыре неспаренных электрона занимают три $3d_\varepsilon$ и одну $3d_{z^2}$-орбиты, а орбиты $3d_{x^2-y^2}$ и sp^2 дают четыре связи в плоскости (dsp^2) с короткими расстояниями Mn — F, остальные два атома F связаны ионными или $4p4d$-гибридными связями. Гибридные орбиты $3d_{x^2-y^2}\,4sp^2$ не эквивалентны и дают связи двух типов (с расстояниями 1,9 и 1,8 A). Отличие MnF_3 от трифторидов Cr, Fe и Co обусловлено тем, что только у Mn имеет место несимметричное заполнение d_γ-орбит (у Fe и Co заняты обе d_γ-орбиты, у Cr они обе свободны, у Mn заняты одна орбита, а вторая свободна). М. Дяткина

45725. **О модификациях PbO_2 в аккумуляторе. Боде, Фосс** (Über die Bleidioxydmodifikationen beim Akkumulator. Bode Hans, Voss Ernst), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1053—1056 (нем.)

Проведено рентгенографич. исследование хим. процессов на положительных пластинах свинцовых аккумуляторов при их формировании, зарядке и разрядке. Основные соли Pb не обнаружены. Установлено, что внутри пластин образуется не только уже известная тетрагон. модификация PbO_2, но и ромбич. модификация (I), найденная ранее при других условиях (Заславский А. И. и др., Докл. АН СССР, 1950, 75, 559). I образуется в аккумуляторе тем легче, чем больше конц-ия ионов Pb^{2+}. Она может быть получена электролизом (0,1 *ма/см²*) р-ра, содержащего 10 *г* $Pb(NO_3)_2$ и 25 *г* NaOH в 1 *л* воды с Pt- или Ni-электродами. Параметры решетки I: *a* 4,938, *b* 5,939, *c* 5,486 A; $Z = 4$, ф. гр. *Pbcn*; рентгенографич. ϱ (тетраг.) 9,696, ϱ(ромб.)

9,873. Рассмотрен механизм образования I на основе аналогии между структурами Pb, PbO (тетраг.) и PbO_2 (ромб.). Показано, что 2 последние структуры возникают из первой путем последовательного заполнения сначала четырех, а затем восьми тетраэдрич. пустот. Предполагаются следующие стадии образования I: удаление электронов ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^{4+}$); в тетраэдрич. пустоту попадает ион OH^-, который, отдавая H^+, превращается в O^{2-}, причем H^+ с OH^- образует H_2O.

П. Блейделис

45726. Структура кварца, облученного нейтронами. Уиттелс (Structural behaviour of neutron irradiated quartz. Wittels M. C.), Philos. Mag., 1957, 2, № 24, 1445—1461 (англ.)

Кристаллы, облученные дозами быстрых нейтронов $< 3 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-2}$, обнаруживают анизотропное расширение, аналогичное тепловому расширению необлученного кварца. При таких дозах рентгенограммы не изменяются и указывают на упругий характер расширения решетки. Приращение объема кристалла, определенное из рентгеновских и гидростатич. данных, одинаково. Сделан вывод, что при таких дозах образуются точечные (атомные) дефекты и слегка разупорядоченные области. При дозах $3 \cdot 10^{19}$—$1{,}2 \cdot 10^{20}$ *нейтрон/см*^{2} приращение объема, вычисленное из рентгеновских данных для основной решетки, больше, чем определенное гидростатически. После облучения дозой $\sim 7 \cdot 10^{19}$ *нейтрон/см*^{2} кристаллы еще сохраняют дальний порядок, но в основной решетке образуются аморфные области. Вследствие сильной анизотропии расширения при дозах $\sim 8 \cdot 10^{19}$ *нейтрон/см*^{2} наблюдаются неоднородные деформации сдвига. Обнаружено, что коэзит (кристаллич. SiO_2 высокой плотности) не изменяется после получения доз, вызывающих полное разупорядочение кварца.

А. Хейнман

45727. Рентгенографическое исследование YbO. Ашар, Цукарис (Etude radiocristallographique du protoxyde d'ytterbium. Achard Jean-Claude, Tsoucaris Georges), C. r. Acad. sci., 1958, 246, № 2, 285—288 (франц.)

Рентгенографически (метод порошка) изучены кристаллы YbO, полученные в результате взаимодействия Yb_2O_3 с углем при 1300—1450° в вакууме (РЖХим, 1958, 10781, 31949). Параметр куб. решетки *a* 4,86 A. Приведены значения величин d_{hkl}, *I*(эксп.) и *I*(выч.). При анализе структуры учитывалось поглощение. Кристаллы относятся к структурному типу NaCl. Найденный из структуры радиус Yb^{2+} равен 1,08 A.

П. Зоркий

45728. Синтетический прустит Ag_3AsS_3. Уэрник, Геллер, Бенсон (Synthetic proustite, Ag_3AsS_3. Wernick J. H., Geller S., Benson K. E.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 303 (англ.)

Соединение Ag_3AsS_3 (I) получено сплавлением стехиометрич. кол-в входящих в минерал элементов. Синтетич. I (по данным термич. и металлографич. анализов) монофазен и имеет т. пл. 480±10°. Параметры ромбоэдрич. решетки (в гексагон. установке, метод порошка, λCu-K_α): *a* 10,74, *c* 8,658, A, ϱ(рент.) 5,69. Приведены значения *d* и *I* линий рентгенограммы порошка.

О. Г.

45729. О смешанных кристаллах, содержащих двузарядный анион и трехзарядный анион. Юца, Упхофф, Гирен (Über Mischkristalle, die ein zweifach und ein dreifach geladenes Anion enthalten. Juza Robert, Uphoff Wilhelm, Gieren Wilhelm), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1-3, 71—81 (нем.)

Изученные авторами ранее (РЖХим, 1955, 20647, 31247; 1958, 35652) тройные соединения типа Li_5SiX_3, Li_5GeX_3, Li_5TiX_3, Li_7VX_4, где X — N, P, As, кристаллизуются в антифлюоритной решетке. Эта же структура свойственна Li_2O, Li_2S и Li_2Se, что обусловливает возможность получения их смешанных кристаллов (СК) с перечисленными тройными соединениями. СК получаются при нагревании смеси, содержащей исходные в-ва в неэквивалентных кол-вах. Рентгенографически показано, что в системах Li_5SiN_3—Li_2O, Li_7VN_4—Li_2O, Li_5SiP_3—Li_2S, Li_7VP_4—Li_2S, Li_5SiAs_3—Li_2Se, Li_5GeAs_3—Li_2Se, Li_5TiAs_3—Li_2Se, Li_7VAs_4—Li_2Se СК образуются при всех соотношениях компонентов; параметр решетки линейно меняется с изменением состава кристалла. В системе Li_5GeP_3—Li_2S наблюдается ограниченная растворимость в твердом состоянии. В системах Li_5GeN_3—Li_2O и Li_5TiN_3—Li_2O неограниченная растворимость обнаружена лишь при избытке Li_3N, в системе Li_5TiP_3—Li_2S — только при избытке Li_3P. Обсуждается влияние разности в параметрах решетки компонентов и валентности катиона на возможность образования СК.

И. Слоним

45730. Тетрагидрат дибората бария $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$. Вимба С. Г., Иевиньш А. Ф., Озол Я. К., Ж. неорганич. химии, 1958, 3, № 2, 325—327

Крупные кристаллы (∼ 2 *мм*) $BaB_2O_4 \cdot 4H_2O$ (I) получены по р-ции $BaCl_2 + Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 3H_2O = BaB_2O_4 \cdot 4H_2O + Na_2B_2O_4 + 2NaCl$. Приведена термограмма I, содержащая первый небольшой излом при 109° и следующий за ним глубокий эндотермич. эффект при 147°, соответствующий уходу всей кристаллизационной воды. Характерный эффект боратовой перегруппировки отсутствует, как и на термограммах других диборатов щел.-зем. металлов. Кристаллы I исследованы гониометрически и кристаллооптически. Сняты рентгенограммы вращения и вейсенбергограммы. Параметры монокл. решетки: *a* 10,08, *b* 16,60, *c* 8,37 A, β 106°48′, ϱ 2,98, *Z* = 8, ф. гр. *P* 2/c.

Э. Гилинская

45731. Исследование третичного фосфата цинка. Чупр, Минарж, Клейнвехтер, Пршикрыл (Výzkum terciárního fosforečnanu zinečnatého. Čupr Václav, Minář Silvestr, Kleinwächter Vladimír, Přikryl Josef), Práce Brněnské základ. ČSAV, 1957, 29, № 1, 19—39 (чешск.; рез. русск., нем.)

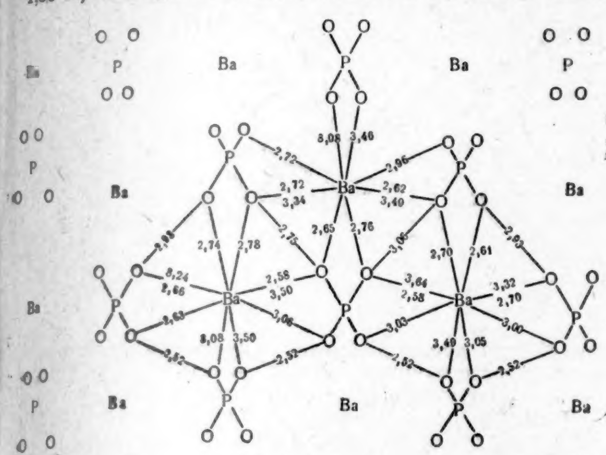
Изучена структура третич. фосфата Zn рентгенографич. методом с применением дифференциального термич. анализа. Из системы ZnO—P_2O_5—H_2O состава (в %): ZnO 11,8, P_2O_5 8,8 и H_2O 79,4 была выделена твердая фаза при т-рах 37, 75 и 94° и изучен процесс старения твердой фазы на воздухе. Твердая фаза, выделенная при 37°, представляет собой тетрагидрат. Твердая фаза, выделенная при 75°, в свежеосажденном состоянии является тетрагидратом, тогда как после 2-месячного старения образуется смесь тетрагидрата и дигидрата в отношении 2 : 1. Твердая фаза, выделенная при 94°, определена как смесь тетрагидрата и дигидрата, причем их отношение изменяется от 3 : 2 в начале процесса старения до 2 : 3 в конце.

А. Вячеславова

45732. Кристаллическая структура $BaHPO_4$. Берли (Crystal structure of barium hydrogen orthophosphate. Burley Gordon), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1958, 60, № 1, 23—27 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование (методы колебания, Вейссенберга и прецессионный, λCu и Mo). Параметры ромбич. решетки: *a* 14,12, *b* 17,15, *c* 4,59 A, *Z* = 12, ф. гр. $Pn2_1a$. Координаты атомов определены по проекциям Паттерсона и Фурье (а также по ряду последовательных разностных синтезов) с применением метода проб. Каждый атом Ba имеет координационный полиэдр из 10 атомов O, относящихся к PO_4-группам. Эти полиэдры имеют общие вершины

и ребра. Правильные тетраэдры PO_4 (расстояние P—O 1,56 A) изолированы; водородные связи между ними



образуют бесконечные цепи в структуре. Стандартные отклонения в длинах связей (определены по методу Крукшенка): Ba—O 0,067, P—O 0,085, O—O 0,091 A. Структура сопоставляется со структурой трикл. $CaHPO_4$ (РЖХим, 1956, 31740). Э. Гилинская

45733. **Кристаллографические свойства солей сульфаминовой кислоты. Сообщение I. Соли серебра и свинца.** Бичелли, Ля-Веккья (Proprietè cristallografiche di sali doil acido solfammico. Nota I. Sali d'argonto e di piombo. Bicelli Luisa, La Vecchia Aurelio), Annali chimica, 1956, 46, № 5-6, 351—357 (итал.)

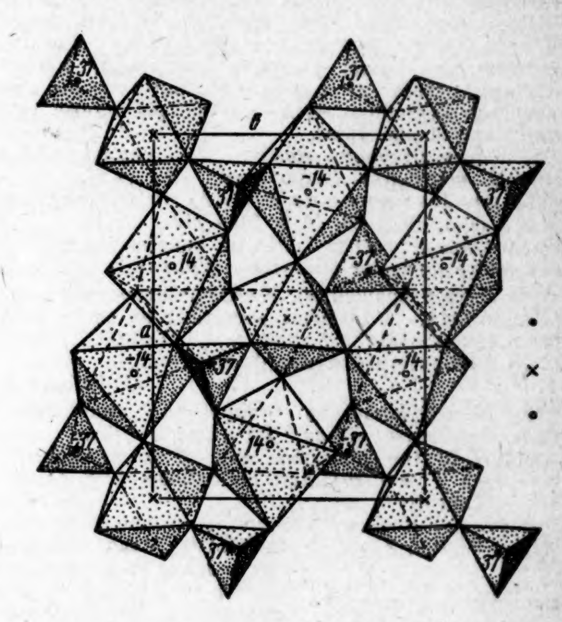
Проведено рентгенографич. исследование $AgNH_2SO_3$ (I) и $Pb(NH_2SO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (II). Параметры решетки: I — ромбич., *a* 11,68, *b* 8,10, *c* 7,82 A, $Z = 8$, ϱ(изм.) 3,66 ϱ(рент.) 3,69, ф. гр. *Pbca*; II — монокл., *a* 7,09, *b* 7,15, *c* 15,29 A, β 102°, $Z = 4$, ϱ(изм.) 3,72, ϱ(рент.) 3,79, ф. гр. $P2_1/c$. Из сопоставления размеров элементарных ячеек соответствующих солей сульфаминовой и серной к-т можно заключить, что катионы в солях сульфаминовой к-ты, очевидно, заполняют пустоты, образующиеся при упаковке крупных анионов. Т. Хоцянова

45734. **Рентгенограммы порошков азидов кобальтиамминов.** Джойнер, Стюарт, Беркардт (X-ray powder diffraction data of several cobalt ammine azides. Jayner Taylor B., Stewart Donald S., Burkardt Lohr A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 194—196 (англ.)

Сняты порошкограммы $[Co(NH_3)_6](N_3)_3 \cdot 3NaN_3$, $[Co(NH_3)_6](N_3)_3$, *цис*-$[Co(NH_3)_4(N_3)_2]N_3$, *транс*-$[Co(NH_3)_4(N_3)_2](N_3)$, $[Co(NH_3)_5(N_3)](N_3)_2$ и $[Co(NH_3)_3(N_3)_3]$. Приведены межплоскостные расстояния (*d*) и интенсивности линий (*I*). О. Гайсинская

45735. **Кристаллическая структура астраханита.** Руманова И. М., Докл. АН СССР, 1958, 118, № 1, 84—87

Рентгенографически (метод вращения и рентгенгониометра; λMo) исследованы зерна астраханита $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, ориентировка которых была найдена по лауэграммам. Параметры решетки: *a* 11,03, *b* 8,14, *c* 5,49 A, β 100°40′, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/a$. Положение атомов определено по проекциям и взвешенным проекциям *hk*0 и *h*0*l* элекронной плотности; знаки структурных амплитуд определены методами статистич. равенств и неравенств Каспера — Харкера. На рис. представлена проекция структуры в координационных полиэдрах (цифры соответствуют величинам $100 \cdot z/c$ для центров полиэдров). Межатомные расстояния (A): в тетраэдре SO_4 S—O 1,48—1,52 O—O 2,44—2,47; в Mg-октаэдре Mg—$4H_2O$ 2,03—2,08, Mg — 2O 2,03, O—O 2,83—2,98; в деформированном Na-октаэдре Na—4O 2,30—2,44, Na—$2H_2O$ 2,48 и 2,60. Основу структуры составляют бесконечные цепочки параллельно



оси *a*, в которых чередуются одиночные Mg-октаэдры со спаренными Na-октаэдрами. Na- и Mg-октаэдры связаны общей H_2O-вершиной с образованием не очень плотных сеток из октаэдров в плоскости *xy* и соединены вдоль оси *z* тетраэдрами SO_4. Молекулу H_2O окружают 6 атомов O и 2 молекулы H_2O; осуществляется совместная плотная упаковка атомов O и молекул H_2O, в пустотах которой располагаются атомы S, Mg и Na. Э. Гилинская

45736. **Кривая по рентгенографическим данным для определения оливина.** Йодер, Сахама (Olivine X-ray determinative curve. Yoder H. S., Jr, Sahama Th. G.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7-8, 475—491 (англ.)

Для определения состава минералов серии форстерит (I) — фаялит (II) по дебаеграммам построена кривая зависимости значения межплоскостного расстояния отражения 130 от содержания в минерале I. Материалом послужили 31 образец природных оливинов и 7 синтетических; даны их хим. анализы. Рентгенографич. данные получены измерением углов отражений на дифрактометре Норелко с Г.—М.-счетчиком (λCu и Co). Найдено, что мол.% I = 4233,91—1494,59 · · *d*(130).. Значения *d*(130), соответствующие 100% I 2,7659, 0% I 2,8328. Точность определения состава по кривой 3—4%. Для синтетич. оливинов мол.% I = 4476,739—1582,278 *d*(130). Различия природных и синтетич. оливинов в этом случае связаны, по-видимому, с различной т-рой их образования; синтетич. получены при 1000°. Рентгенографич. метод дает состав оливина, усредненный по объему (как и хим. анализ). Получены и проиндицированы порошкограммы синтетич. I и II. Параметры решетки: I *a* 4,756, *b* 10,195, *c* 5,981 A, ϱ 3,222; II *a* 4,817, *b* 10,477, *c* 6,105, ϱ 4,392. Г. Сидоренко

45737. **Серпентины с 6-слойной ортогексагональной ячейкой.** Зусман, Бриндли (Serpentines with 6-layer ortho-hexagonal cells. Zussman J., Brind-

ley G. W.), Amer. Mineralogist, 1957, **42**, № 9-10, 666—670 (англ.)

Сравнение данных порошкограмм (значений *d*, *I* и параметров решетки) синтетич. Mg—Ge-серпентина с аналогичными данными для новой разновидности серпентинового минерала с Энста, Шотландия (РЖГеография, 1955, 7674), позволяет считать последний минералом с 6-слойной ячейкой, а не минералом антигоритового типа. Подобно хризотилу, минерал с о. Энст состоит из волокон, вытянутых по *a*-оси и повернутых вокруг этой оси на различные углы друг относительно друга. Г. Сидоренко

45738. Элементарная ячейка и пространственная группа кертисита (идриалина). Будько И. А., Франк-Каменецкий В. А., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 6, 716—719

Кристаллы кертисита $C_{24}H_{18}$ из Закарпатья изучены электронографически и рентгенографически (λCu-K_α, методы Лауэ и вращения). Кертисит относится к ромбич. сингонии. Параметры решетки(из рентгенографич. данных): *a* 6,33, *b* 8,06, *c* 30,97±0,08 А, $Z = 4$; ϱ 1,266; наиболее вероятная ф. гр. *Pnn*2. О. Гайсинская

45739. Кристаллическая структура гидразиновой соли 5-аминотетразола. Брайден (The crystal structure of the hydrazine salt of 5-aminotetrazole. Bryden John H.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 1, 31—37 (англ.)

Кристаллы ромбич.; параметры решетки: *a* 13,54, *b* 9,67, *c* 3,86 А, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12$. Малое значение оси *c* показывает, что плоскость тетразолового кольца почти параллельна плоскости *xy*. Ориентировка этого кольца найдена из проекции Паттерсона (*hk*0) и подтверждена проекцией Фурье. Молекулы гидразина помещаются в пустотах между молекулами 5-аминотетразола, группирующихся около винтовых осей. Для уточнения структуры использованы метод обобщенных проекций и метод наименьших квадратов. Межатомные расстояния: C—$N_{(1)}$ 1,318, C—$N_{(4)}$ 1,302, C—$N_{(5)}$ 1,402, $N_{(1)}$—$N_{(2)}$ 1,356, $N_{(2)}$—$N_{(3)}$ 1,295, $N_{(3)}$—$N_{(4)}$ 1,346, $N_{(6)}$—$N_{(7)}$ 1,432 А. Все молекулы связаны друг с другом водородными связями N...N с расстояниями от 2,875 до 3,140 А. Е. Шугам

45740. Кристаллическая структура L-лейцил-L-пролилглицина. Лун, Марш (The crystal structure of L-leucyl-L-prolyl-glycine. Leung Yuen C., Marsh Richard E.), Acta crystallogr., 1958, **11**, № 1, 17—31 (англ.)

Моногидрат трипептида $(CH_3)_2CHCH_2C(NH_3+)C(O)$-$NCH_2CH_2CH_2CHC(O)NHCH_2COO^-$ образует монокл. кристаллы. Параметры решетки: *a* 9,44, *b* 6,72, *c* 12,10, β 100,2°, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Определение структуры проведено методом трехмерных синтезов Паттерсона и Фурье с учетом влияния атомов H. Для каждого атома учитывалась анизотропная температурная поправка. Полученные межатомные расстояния и углы между связями представлены на рис. Они близки к обычным значениям, полученным в аминокислотах. Основной чертой общей конфигурации молекулы лейцилпролилглицина является ее вытянутость. Атомы $C_{(4)}$, $C_{(5)}$, $C_{(6)}$, $C_{(7)}$, $C_{(8)}$, $C_{(9)}$, $N_{(2)}$ и $O_{(4)}$ копланарны, атомы $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, $C_{(3)}$, $C_{(4)}$, $N_{(1)}$, $O_{(1)}$, $O_{(2)}$ и $O_{(3)}$ также расположены почти в одной плоскости. Двугранный угол между этими плоскостями равен 102°. Углы $C_{(11)}C_{(10)}C_{(9)}$ и $N_{(2)}C_{(8)}C_{(9)}$, равные 118°, сильно отличаются от тетраэдрич. Это объяснено воздействием водородных связей и отталкиванием атомов H у $C_{(9)}$ и $C_{(10)}$. Все атомы N и O образуют межмолекулярные водородные связи с расстояниями от 2,81 до 3,185А. Е. Шугам

45741. Структура β-диокиси тиантрена. Хосоя (Structure of β-thianthrene dioxide. Hosoya S.), Chemistry and Industry, 1958, № 6, 159 (англ.)

По проекции электронной плотности ϱ (001) подтверждено предположение (РЖХим, 1958, 16876) о том, что β-изомер диокиси тиантрена имеет *транс*-конфигурацию. Э. Г.

45742. Кристаллическая структура поликарбонатов из 4,4′-диоксидифенил-2,2-пропана. Прицшк (Die Kristallstruktur des Polycarbonats aus 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-propan. Prietzschk A.), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 1, 8—14 (нем.)

Рентгенографически исследован поликарбонат из 4,4′-диоксидифенил-2,2-пропана, который можно представить ф-лой $[-n,n'\text{-}OC_3H_4C(CH_3)_2C_6H_4OC(O)]_m$. Среди изученных образцов встречались аморфные с частичным наложением кристаллич. структуры с довольно четко выраженной кристалличностью типа текстуры. Параметры решетки: *a* 11,9, *b* 10,1, *c* 21,5 (ось *c* направлена по оси волокна). Рентгенограмма с 28 рефлексами была проиндицирована в ромбич. сингонии. Вероятные ф. гр. D_2^2, D_2^3; $Z = 8$, ϱ(рент.) 1,30. На основании геометрич. соображений предполагается, что зигзагообразные цепи молекул ориентированы вдоль оси *c*. Группы O—CO—O расположены по одну сторону цепи, группы CH_3—C—CH_3 — по другую. Соседние цепи повернуты в плоскости *bc* относительно друг друга на 180°. Плоскости фенильных колец направлены перпендикулярно к плоскости *bc*. Е. Шугам

45743. Рентгеновское исследование α-кератина. II. Измерение полной дифракционной картины от иглы канадского дикобраза с помощью дифрактометра. Ланг (An X-ray study of α-keratin. II. Diffractometer measurements of the complete diffraction pattern of canadian porcupine quill. Lang A. R.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 5, 446—451 (англ.)

Измерения проведены по фокусирующей методике «на просвет». Для измерения использован дифрактометр Норелко, в котором держатель образцов для съемки «на отражение» с фокусировкой по Брэггу—Брентано заменен держателем для съемки «на просвет», допускающим поворот образца на некоторый угол (ϱ) в собственной плоскости. Перед приемной щелью счетчика устанавливался спец. многощелевой коллиматор. Каждая щель этого коллиматора направлялась на фокус и пропускала отраженные лучи, рас-

ходящиеся в интервале 0,2° (2 Θ). Такая конструкция коллиматора позволила значительно увеличить светосилу устройства, не ухудшая разрешения. Образец приготовлялся путем наклеивания на полистироловую пленку толщиной ~6 μ около сотни ориентированных иголок. Съемка проводилась с наклоном иголки на угол (ϱ) от 0° до 90° через каждые 10°. Угол 2 Θ измерялся от 4° до 90°, а в экваториальном случае (ϱ = 90°) с 2,5°. Из полученных кривых интенсивности вычитался фон, обусловленный космич. излучением и рассеянием в полистироловой пленке и в воздухе. Вычисленное по полученным данным радиальное распределение интенсивности оказалось сходным с радиальным распределением, полученным ранее для сыворотки альбумина (РЖХим, 1955, 48348). Этот последний считается типичным α-протеином. Разница между двумя распределениями мала и не превышает разницы между распределениями различных индивидуальных протеинов α-класса. Часть I см. РЖХим, 1958, 42361. Д. Хейкер

45744. **Об измерении коэффициентов Фурье потенциала из динамических электронографических эффектов от тонких монокристаллов. Хаусзюль** (Zur Messung von Fourier-Koeffizienten aus dynamischen Elektronenbeugungseffekten an dünnen Einkristallen. Haussühl S.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 12, 1036—1037 (нем.)

Отмечается, что ранее (Ackermann I., Ann. Physik., 1948, 2, № 6, 41) не удалось использовать метод Косселя — Моленштедта — Мак-Гиллаври для определения структурных амплитуд из тонкой структуры снимков в сходящемся пучке. Автор исследовал с помощью той же методики тщательно приготовленные возгонкой или кристаллизацией из р-ра с добавкой красителей монокристальные пленки MoS_2, PbJ_2, CdJ_2. Ему удалось получить хорошие результаты на пленках толщиной 350—1000 A при ускоряющем напряжении 35—85 *кв*. Точность определения амплитуд ±1%. Полученные данные для MoS_2 $v(11\bar{2}0) = 5,4$ *в*, для $Pb_{j2}v(11\bar{2}0) = 8,9$ *в*. З. Пинскер

45745. **Электронномикроскопическое исследование травленой поверхности германия. Аллен, Смит** (Electron microscopy of etched germanium surfaces. Allen J. W., Smith K. C. A.), J. Electronics, 1956, 1, № 4, 439—443 (англ.)

45746. **Структура зон энергии в металлической меди. Метод ортогонализованных плоских волн. Фукути** (The energy band structure of the metallic copper. The orthogonalized plane wave method. Fukuchi Mitsuru), Progr. Theoret. Phys., 1956, **16**, № 3, 222—230 (англ.)

Структура электронных зон в металлич. Cu исследуется методом ортогонализованных плоских волн. Потенциал внутри кристалла конструируется с помощью самосогласованного поля Хартри для ионного остатка Cu^+ с обменом и приближенного обменного потенциала Слейтера для электронов проводимости. Получено приближенное выражение энергии через **k**, показывающее близкое сходство с поведением свободных электронов для трех направлений в **k**-пространстве: (100) (110) и (111). Сравниваются и подвергаются крит. обсуждению результаты, полученные с помощью различных приближенных методов. К. Толпыго

45747. **Об исследовании распределения плотности электронных состояний в твердом теле и ширины внутренних уровней атомов. Блохин М. А.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 1, 142—151

Разработан метод исследования распределения плотности электронных состояний в твердом теле. Форма рентгеновского спектра и кривая плотности электронных состояний связаны интегральным ур-нием, ядром которого является функция искажения. Графоаналитич. решение интегрального ур-ния проводится путем разложения функций в тригонометрич. ряды. Метод применен к нахождению распределения плотности электронных состояний вблизи границы Ферми у Ni. Полученные результаты позволили сделать ряд заключений о структуре 3*d*-полосы Ni. И. Никифоров

45748. **Метод сильной связи для гексагональных структур с плотнейшей упаковкой. Мясек** (Tight-binding method for hexagonal close-packed structure. Miasek Maria), Phys. Rev., 1957, **107**, № 1, 92—95 (англ.)

Построена схема приближения сильной связи в электронной теории металлов для кристаллов с гексагон. решеткой с плотнейшей упаковкой. Принято приближение ближайших соседей. Рассмотрены матричные элементы потенциальной энергии для *s*-, *p*- и *d*-состояний электронов соседних атомов. Приведены таблицы, позволяющие выразить матричные элементы с помощью 16 интегралов, построенных на волновых функциях соседних атомов. М. Кривоглаз

45749. **Теория колебаний простых кубических решеток с взаимодействием ближайших соседей. Монтролл** (Theory of the vibration of simple cubic lattices with nearest neighbor interactions. Montroll Elliott W.), Proc. 3rd Berkeley Sympos. Math. Statistics and Probability. Vol. 3. Berkeley-Los Angeles, 1956, 209—246 (англ.)

Исследован спектр собственных колебаний 1-, 2-,... ..., *n*-мерной простой куб. решетки. В приближении ближайших соседей с нецентральными силами колебания атомов по направлениям осей *x*, *y*, *z* независимы. Для 2- и 3-мерной решеток функция распределения колебаний по частотам $g(\nu)$ выражается через спец. функции. Для больших *n* асимптотич. выражение $g(\nu)$ имеет гауссову форму. Определена вероятность любого смещения *u* одной частицы в состоянии термодинамич. равновесия решетки $F(u) \approx \exp(-u^2/2\sigma^2)$. Найдена зависимость σ от т-ры. Определена дисперсия разности смещений различных ионов $(u_{m+\mu} - u_m)$, имеющая также гауссово распределение. Дается метод нахождения собственных частот и амплитуд решетки, в которой имеется локальное возмущение (атом с другой массой или другими силовыми константами), использующий функцию Грина. Задача сводится к решению небольшого числа линейных однородных ур-ний. В заключение вычисляется нулевая энергия кристалла. К. Толпыго

45750. **Собственные частоты и амплитуды свободных нормальных колебаний кристалла KCl. Кучер Т. И.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 3, 498—505 (рез. англ.)

Приведены результаты расчета собственных частот и амплитуд свободных нормальных колебаний ионов кристалла KCl, проведенного для значений волнового вектора ***K***, равномерно покрывающих ячейку обратной решетки сеткой из 729 точек, с учетом поляризационной деформации электронных оболочек ионов. Резюме автора

45751. **Об эффективном поле в кристаллах. Боголомов Ю. В.**, Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 2, 250—251

45752. **Электронная зонная структура селена и теллура. Рейц** (Electronic band structure of selenium and tellurium. Reitz John R.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1233—1240 (англ.)

В приближении сильной связи (учитывается взаимодействие только с ближайшими соседями и атомные волновые функции, принадлежащие различным атомам, считаются ортогональными) вычислены *p*- и *d*-зоны для гипотетич. кристалла с прямыми углами между связями в спиральной цепочке атомов, ориентированной вдоль оси *C*. Влияние на *p*-зоны отклонения углов

в реальных кристаллах от 90° (Se 105,5°, Te 102,6°) учтено в 1-ом приближении метода возмущений. Оно приводит к расщеплению трехкратно вырожденных *p*-зон. Увеличению угла между связями соответствует сужение запрещенной зоны. Это согласуется с эксперим. данными для Te, подвергнутого гидростатич. давлению (Bridgman P. W., Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 1925, **60**, 303; 1938, **72**, 159). Вычисление вероятности оптич. переходов между зонами дает 2 различных значения длинноволнового края поглощения в зависимости от ориентации плоскости поляризации света относительно оси *C* кристалла, что, по-видимому, согласуется с эксперим. данными для Te (РЖХим, 1956, 49998). К. Ребане

45753. Структура электролитически осажденных металлов. Уэйл, Рид (The structure of electrodeposited metals. Weil Rolf, Read Harold J.), Metal Finish, 1956, **54**, № 1, 56—59 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1956, 60846; 1958, 27713) проведено электронномикроскопич. исследование Zn- и Cd-электролитич. осадков. Авторы считают, что структуры электролитич. осадков зависят для данного металла от состава р-ра и от условий электролиза. Предложена теория, объясняющая образование различных структур электролитич. металлич. осадков в зависимости от типа решетки металла и от кол-ва включенных в осадок посторонних в-в из приэлектродного слоя. З. Соловьева

45754. Зависимость структуры испаренных слоев серебра от скорости движения конденсирующихся атомов при ударе о подложку. Азиз, Скотт (The effect of incident atomic velocity on the structure of evaporated silver films. Aziz R. A., Scott G. D.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 8, 985 (англ.)

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1958, 31532. А. Ш.

45755. К вопросу об электронной теории прочного соединения поверхностей металлических и неметаллических тел. Преснов В. А., Изв. высш. учебн. заведений. Физика, 1957, № 1, 103—110

Делается попытка создания единого электронного механизма образования прочной связи между разнородными в-вами. Из резюме автора

45756. Аномальный изотопный эффект при диффузии металлов. Лазарус, Оккерсе (Anomalous isotope effect in metallic diffusion. Lazarus David, Okkerse Boudewijn), Phys. Rev., 1957, **105**, № 5, 1677—1678 (англ.)

Исследована диффузия Fe^{55} и Fe^{59} в монокристалле чистого Ag при 883°. Смесь изотопов наносилась на образец Ag электролитически из р-ра оксалата Fe. Активность Fe^{59} определялась при помощи γ-счетчика, активность Fe^{55} — дифференциальным методом с применением Be- и Al-фильтров при помощи торцевого счетчика. Показано, что более легкий изотоп Fe диффундирует быстрее. Относительная разность коэф. диффузии составляет 15%, что в 4 раза выше различия, предсказываемого теорией. Авторы считают, что диффузия в исследуемой системе протекает частично посредством квантовомеханич. туннель-эффекта. Е. П.

45757. Диффузия серебра в бромистое серебро и доказательство связанной миграции. Фрайауф (Diffusion of silver in silver bromide and evidence for interstitialcy migration. Friauf Robert J.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 3, 843—848 (англ.)

При т-рах от 140° до т-ры плавления с помощью меченых атомов изучена диффузия Ag в монокристалл AgBr и определены коэф. диффузии *D*. Сравнение полученных значений со значениями, вычисленными из электропроводности *D*(эл.), показывает, что *D*/*D*(эл.) = = 0,46—0,66. Для объяснения этого расхождения вводится поправка на то, что меченый атом при элементарном скачке передвигается на другое расстояние, чем атом в междуузлии. Соответствующие подвижности μ имеют вид $\mu = \mu_0 \exp(-U/kT)$, где $\mu_0 = 6{,}2 \cdot 10^{-3}$ и $1{,}57 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек*, а $U = 0{,}078$ и $0{,}225$ *эв*. Эти значения находятся в согласии с теоретич. расчетами для диффузии Ag в AgCl. При приближении т-ры к т-ре плавления наблюдается непрерывное уменьшение значений *D* по сравнению с ожидаемыми. Автор полагает, что энергия активации перескоков постепенно приближается к нулю. С. Герцрикен

45758. Систематика дефектов в решетках соединений Si — O. Стевелс, Катс (La représentation systématique dés imperfections dans les réseaux silicium — oxygène. Stevels J. M., Kats A.), Philips. Res — Repts, 1958, **11**, № 2, 103—114 (англ.; рез. франц. нем.), Verres et réfract., 1956, **10**, № 3, 129—134 (франц.)

45759. Энергия ионизации висмута и таллия в германии. Курова И. А., Калашников С. Г., Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 2, 256—258

45760. О глубине проникновения ионов средних энергий в вещество. Бредов М. М., Окунева Н. М., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 795—796

Методом меченых атомов с использованием изотопа Cs^{134} установлено, что ионы Cs^{+} с энергией ~ 4 *кэв* проникают в Ge на глубину $\sim 0{,}1$ μ и что этот эффект связан с их кинетич. энергией. Авторы объясняют столь большую глубину проникновения диффузионным механизмом, связанным с микроразогревом за счет торможения данной частицы. Разогрев распространяется в первые мгновения на сравнительно небольшую (несколько десятков атомных размеров) область твердого тела. А. Хейнман

45761. Влияние бомбардировки положительными ионами на стекла. Хайнс (Radiation effect of positive ion bombardment on glass. Hines R. L.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 5, 587—591 (англ.)

Бомбардировка силикатного известковонатриевого стекла с показателем преломления 1,5246 ионами Ar^{+} с энергией 33,5 *кэв* в кол-ве $> 5 \cdot 10^{16}$ ионов/*см²* понижает коэф. отражения стекла для лучей с $\lambda = 0{,}6$ μ до 0,36 его обычной величины, по мнению автора, вследствие образования поверхностного слоя с измененной структурой. Толщина этого слоя определяется энергией ионов и приблизительно равна их теоретич. пробегу. При энергии ионов Ar^{+} 40 *кэв* толщина этого поверхностного слоя 0,095 μ. Коэф. отражения поверхностного слоя определяется общим потоком и типом положительных ионов. Из резюме автора

45762. Симпозиум [2 мая 1957 г. в Амстердаме]: Влияние ядерного излучения на твердое вещество. I. Дефекты решетки в кристаллах. Бюрен (Symposium «de invloed van kernstraling op vaste stoffen». I. Roosterfouten in kristallen. Bueren H. G. van), Ingenieur (Nederl.), 1957, **69**, № 47, 0117—0122 (гол.; рез. англ.)

45763. Наблюденная зависимость низкотемпературной теплопроводности и электропроводности графита в зависимости от температуры, типа, облучения нейтронами и броминации. Смит, Рейзор (Observed dependence of the low-temperáture thermal and electrical conductivity of graphite on temperature, type, neutron irradiation, and bromination. Smith Alan W., Rasor Ned S.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 885—891 (англ.)

Определена теплопроводность (ТП) некоторых натуральных и искусств. графитов при 10—300° K. ТП крупнокристаллич. природных графитов и графитов, не содержащих пековой составляющей, изменяется пропорционально T^2, а ТП пековых графитов — пропорционально $T^{2,7}$. Для выяснения причин этой аномалии сопоставлено влияние на температурную зависимость ТП облучения нейтронами (до 2000 *Мвт/день*) и введения брома (до 1,16 ат.% Br). ТП уменьшается при увели-

чении длительности облучения нейтронами и при броминации. Однако авторы считают причиной аномальной температурной зависимости ТП наличие неграфитированного пека в графитах. Электросопротивление графитов увеличивается с увеличением длительности облучения нейтронами до ~ 50 *Мвт/день*, а при дальнейшем увеличении длительности облучения практически постоянно до ~ 2000 *Мвт/день*; температурный коэф. сопротивления уменьшается при облучении при малом повышении процента содержания Br (до 0,88 ат.%) электросопротивление графита уменьшается. Л. Разумова

45764. **Интерпретация низкотемпературной теплопроводности графита. Хов, Смит** (Interpretation of the low-temperature thermal conductivity of graphite. Hove John E., Smith Alan W.), Phys. Rev., 1956, 104, № 4, 892—900 (англ.)

Ранее описанные эксперим. данные (см. пред. реф.) теоретически объясняются на основе предположения, что при низких т-рах (10—300° K) аномальная температурная зависимость теплопроводности искусств. поликристаллич. графитов является следствием двухкомпонентного строения этих графитов, состоящих из участков графитированных и неграфитированных, обладающих изотропной проводимостью. При указанном предположении рассчитаны размеры кристаллитов некоторых образцов, не противоречащие ранее полученным определениям, и объяснены наблюденное разрушение при облучении нейтронами и действие броминации. По мнению авторов, предложенная ими теория позволяет использовать измерения низкотемпературной теплопроводности для определения внутренних дефектов и микроструктуры графитов. Л. Р.

45765. **Об изменениях некоторых физических свойств бериллов при нагревании. Виноградов** (Про зміну деяких фізичних властивостей берилів при нагріванні. Виноградов Г. Ф.), Студ. наук. праці. Київськ. ун-ту, 1956, зб. 19, 67—72 (укр.)

45766. **О некоторых физических свойствах минералов групп осмистого иридия. Епатко** (Про деякі фізичні властивості мінералів групи осмістого іридію. Епатко Ю. М.), Студ. наук. праці. Київськ. ун-ту, 1956, зб. 19, 27—46 (укр.)

45767. **Упругие константы гексаметилентетрамина. Хаусзюль** (Elastische Konstanten von Hexamethylentetramin. Haussühl S.), Acta crystallogr., 1958, 11, № 1, 58—59 (нем.)

45768. **Анизотропный релаксационный пик во внутреннем трении кристаллического кварца. Василик** (Anisotropic relaxation peak in the internal friction of crystalline quartz. Wasilik John H.), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1174—1180 (англ.)

45769. **Термоэластическое поведение кубических кристаллов. Субрахманьям** (Thermo-elastic behaviour of cubic crystals. Subrahmanyam S. V.), Proc. Indian Acad. Sci., 1958, A47, № 1, 25—29 (англ.)

45770. **Температурные зависимости фотоэластических констант в галогенидах щелочных металлов. Бхагавантам, Кришна-Мурти** (Temperature dependence of photoelastic constants in alkali halides. Bhagavantam S., Krishna Murty Y.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 6, 399—405 (англ.)

45771. **Оптические характеристики галогенидов меди в полосах поглощения при температуре жидкого азота. Кисловский Л. Д.**, Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 98—100

45772. **Некоторые оптические характеристики корунда. Кисловский Л. Д.**, Оптика и спектроскопия, 1958, 4, № 1, 100—102

45773. **Пропускание света слоями поглощающих порошков. Пришивалко А. П.**, Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, 1957, вып. 2, 206—213

45774. **О коэффициентах отражения кристаллов германия и кремния. Вавилов В. С., Гиппиус А. А., Горшков М. М.**, Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 254—255

45775. **Инфракрасные спектры неорганических твердых веществ. II. Окислы, нитриды, карбиды и бориды. Брейм, Маргрейв, Мёлош** (Infra-red spectra of inorganic solids. II. Oxides, nitrides, carbides, and borides. Brame Edward G., Margrave John L., Meloche Villiers W.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 48—52 (англ.)

С применением дисков из KBr исследованы спектры поглощения (в области 2—16 μ) кристаллов Li_3N, Cu_3N, BN, AlN, CrN, Mg_3N_2, Zn_3N_2, B_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, Cr_2O_3, B_4C, SiC, Mo_2B, ZrB_2 и TiB_2. В исследованной области CrN, ZrB_2 и TiB_2 не дают полос поглощения, все окислы и бóльшая часть нитридов дают характеристич. полосы. Главные полосы смещаются в сторону длинных волн с увеличением массы атомов в рядах окислов, нитридов и карбидов. Величина смещения зависит также от кристаллич. структуры. Часть I см. РЖХим, 1957, 70903. А. Хейнман

45776. **Кинетика инфракрасного свечения закиси меди. II. Теоретическая интерпретация. Толстой Н. А.**, Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 2, 210—219

Рассмотрены 3 возможные интерпретации аномального возрастания времени релаксации свечения Cu_2O с т-рой и зависимости этого времени от конц-ии сверхстехиометрич. O_2 или от конц-ии центров свечения (сообщение I, РЖХим, 1957, 50581): 1) возрастание подвижности электронов в зоне проводимости при понижении т-ры; 2) влияние «теплового барьера» и 3) экситонный механизм люминесценции Cu_2O (Жузе В. П., Рывкин С. М., Докл. АН СССР, 1951, 77, 241). По мнению автора, последний механизм наиболее вероятен. А. Хейнман

45777. **Термолюминесценция некоторых неорганических кристаллов и стекол. Рике** (Thermoluminescence of some inorganic crystals and glasses. Rieke James K.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 633—635 (англ.)

В интервале 20—350° исследовано термовысвечивание 50 неорганич. кристаллов и стекол, возбужденных γ-лучами при 20°. Содержание примесей в кристаллах 0,1—0,5%. Положение пиков термовысвечивания и площадь под ними зависят от дозы γ-лучей, от примесей и физ. обработки кристалла. Термолюминесценция не обнаружена вплоть до дозы 100 000 рентген у $K_2S_2O_8$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_2S_2O_5$, $KHSO_4$, K_2CrO_4, $KHnO_4$, KNO_3, NH_4NO_3, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, MnO_2 (электролитич.), $MnCO_3$, $MnCl_2$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, Fe_2O_3, NiF_2, $CuCl_2$, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, CuJ, Ag_2O, Ag_2SO_4, $HgCl_2$, $HgBr_2$, $PbBr_2$, PbJ_2. В стеклах состава 20% Na_2O + 20% CaO + + 60% SiO_2 интенсивность свечения падает до 0 при повышении конц-ии примесного Fe_2O_3 или FeO до 0,5%. Наиболее интенсивная термолюминесценция наблюдается у твердых бесцветных кристаллов с простыми решетками и маленькими катионами и анионами (F^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, O^{2-}; Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}), далее следуют HPO_4^{2-}, Br^-, J^-, PO_4^{3-} и Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}. А. Хейнман

45778. **Окрашивание и люминесценция NaCl и NaCl-Ag при облучении электронами. Гек** (Zur Verfärbung und Lumineszenz von NaCl und NaCl-Ag bei Elektronenbestrahlung. Geck F. W.), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 7, 562—569 (нем.)

В спектрах поглощения (в интервале 200—1000 *мμ*) кристаллов NaCl, облученных электронами с энергией 60 *кэв* при —170°, наблюдаются полосы V_3 (220 *мμ*), *F* (465 *мμ*), R_2 (600 *мμ*), *M* (730 *мμ*). *M*-полоса — дублет, компоненты которого приписаны центрам с

одним и двумя локализованными электронами. При 25° обнаружена F_0-полоса, приписанная атомам Na в вакантных анионных узлах. В облученных и отожженных при 330° кристаллах наблюдается колл. K_1-полоса при 570 *мμ*, приписанная частицам Na миним. размеров. Эта полоса при длительном отжиге превращается в K_2-полосу при 650 *мμ*, обусловленную более крупными колл. частицами. В облученном фосфо́ре NaCl-Ag наблюдается E_1-полоса при 400 *мμ*, по свойствам близкая к *F*-полосе и приписанная *F*-центру по соседству с ионом Ag^+. Кроме того, наблюдаются полосы E_0 (350 *мμ*) и *G* (460 *мμ*). В облученном и отожженном кристалле NaCl-Ag наблюдается полоса колл. Ag при 432,5 *мμ*, устойчивая вплоть до плавления кристалла. А. Хейнман

45779. Исследование распределения активатора в щелочно-галоидных кристаллах методом радиоактивных индикаторов. Беляев Л. М., Перльштейн В. А., Панова В. П., Кристаллография, 1957, 2, № 3, 437—440 (рез. англ.)

Исследовано распределение активатора (А) — TlJ или AgCl, меченных Tl^{204} и Ag^{110} в кристаллах KJ, NaJ и CsJ, выращенных из расплава различными методами. Конц-ия А в кристалле определялась по относительной радиоактивности образца. Найдено, что в кристаллах, выращенных по Киропулосу в открытом тигле, А распределен слоями, причем слои, образованные позднее, содержат меньше А из-за его испарения (в случае TlJ) из расплава. Применение герметич. печи позволило снизить испарение А при увеличении времени выращивания кристалла и получить крупные кристаллы NaJ с более равномерным распределением А и хорошими спектрометрич. характеристиками. В кристаллах, выращенных в запаянных ампулах по Обреимову — Шубникову, А распределен также неравномерно (степень неравномерности до 30—40% на 1 *см* длины кристалла). В процессе роста А оттесняется в верхнюю часть кристалла. А. Хейнман

45780. Температурная зависимость интенсивности люминесценции кристаллов CdS с различными активаторами. Людвиг, Зейверт (Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzintensität verschieden aktivierter CdS-Kristalle. Ludwig W., Seiwert R.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 3-4, 250—272 (нем.)

В интервале от —180 до +120° исследована температурная зависимость интенсивности люминесценции *I* в спектральных областях 500—600 *мμ* и 600—950 *мμ* для кристаллов CdS, активированных Ag, Cu, Mn, Fe и Sn и возбуждаемых светом с λ = 365 *мμ*. Для всех изученных кристаллов обнаружены два максимума *I*: при —70° и в интервале 0°—60° (для CdS-Fe при +110°). Относительные высоты максимумов различны для различных фосфоров. Установлено, что максимум при —70° обусловлен оранжевой полосой свечения (λ (макс.) ~620 *мμ*), а максимум при 0°—60° — полосой, лежащей в красной и ИК-области (λ (макс.) 700—770 *мμ*). Для объяснения полученных эксперим. результатов авторы используют теорию фосфо́ров с несколькими полосами свечения Класенса — Шёна. Зависимость *I* от т-ры для «чистых» кристаллов CdS аналогична наблюденной ранее на смешанных кристаллах (ZnCd)S (Peyrou Ch. Ann. phys., 1948, **3**, 459). А. Хейнман

45781. Рекристаллизационные фосфоры NaCl-Tl. Морлин (Thallium-activated sodium chloride recrystallization phosphors. Morlin Z.), Nature, 1957, 180, № 4576, 89—90 (англ.)

Исследованы люминесцентные свойства дисков, полученных прессованием порошка NaCl, смоченного водн. р-ром TlCl, при давл. 1000—20 000 *кГ/см²*. После облучения УФ-светом диски обнаруживают яркую фосфоресценцию со временем затухания около нескольких минут. Светосумма *S* уменьшается с повышением т-ры прогрева дисков в интервале 20—300° и возрастает с т-рой при прогреве дисков в интервале 300—600°. В отличие от монокристаллов NaCl-Tl, затухающих по экспоненте, диски NaCl-Tl затухают по гиперболе. В результате деформации монокристаллов NaCl-Tl затухание из экспоненциального становится гиперболическим, по мнению автора, вследствие сильного влияния дислокаций на затухание. А. Хейнман

45782. Влияние состояния поверхности на флуоресценцию и поверхностную фотопроводимость антрацена. Липсетт, Комптон, Уоддингтон (Effect of surface condition of the fluoresence and surface photoconductivity of anthracene. Lipsett E. R., Compton D. M. J., Waddington T. C.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1444—1445 (англ.)

В результате действия O_2 или воздуха на полированные до блеска абразивами и р-рами крупные кристаллы антрацена поверхность кристаллов тускнеет, интенсивность флуоресценции $I_Ф$ (возбуждение λ 3650 A) падает в ~3 раза, поверхностная фотопроводимость $\sigma_Ф$ в O_2 обратимо возрастает в ~20 раз относительно ее значения в высоком вакууме, а $\sigma_Ф$ в высоком вакууме уменьшается. На блеск поверхности и $I_Ф$ кристаллов, выращенных из р-ра или отколотых от более крупных кристаллов, O_2 не влияет даже при нагревании до 100°, на $\sigma_Ф$ O_2 оказывает количественно другое влияние, чем на полированные кристаллы. Авторы предполагают, что полировка облегчает образование пленок перекиси антрацена или антрахинона, обусловливающих наблюдаемые эффекты (РЖХим, 1957, 22159). А. Хейнман

45783. Излучательный и резонансный переносы энергии в фосфорах с двумя активаторами. Клаффи, Клик (Energy transport by cascade and resonance processes in doubly activated phosphors. Claffy Esther W., Klick Clifford C.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 7, 445—447 (англ.)

Предложен эксперим. метод определения полного квантового выхода (КВ) η переноса энергии от сенсибилизатора (С) к активатору (А) для случая, когда С и А имеют разрешенные оптич. переходы. η вычисляют по ур-нию $S_D A_S / S_S A_D = 1/\eta - 1$, где S_D — КВ излучения С в фосфоре, содержащем С и А, S_S — КВ того же фосфора в отсутствие А, A_D — КВ излучения А при возбуждении в С и A_S — КВ излучения А при возбуждении в главной полосе поглощения А, которая для эффективного переноса должна перекрывать полосу излучения С. Все эти КВ определяются из опыта. КВ резонансного переноса энергии η_r вычисляется по Декстеру (РЖХим, 1955, 9120), а КВ излучательного переноса η_i определяется как разность $\eta - \eta_r$. Значения η для переноса от Ag к Cu определены для монокристаллов NaCl-(Ag, Cu), содержащих $3 \cdot 10^{-6}$—$16 \cdot 10^{-6}$ мол. долей Cu при постоянной конц-ии Ag (~ 10^{-4} мол. доли), при возбуждении λ 2180 A в максимуме поглощения Ag. Полосы излучения Ag и поглощения Cu сильно перекрываются. Найдено, что с ростом конц-ии Cu в указанном интервале η возрастает от 0,052 до 0,48, η_r — от 0,004 до 0,17 и η_i — от 0,048 до 0,31, т. е. η_r растет скорей, чем η_i. А. Хейнман

45784. Определение эффективности γ-излучения органических фосфоров. Роулстон, Накви (Gamma-detection efficiency of organic phosphors. Roulston K. I., Naqvi S. I. H.), Nucleonics, 1957, 15, № 10, 86 (англ.)

45785. **Спектры люминесценции пластмассовых сцинтилляторов с трифенилпиразолином. Андреещев Е. А., Розман И. М.,** Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 4, 488—493

Спектры люминесценции сцинтилляторов на основе полистирола (I) с примесью 0,01—1 вес.% 1,3,5-трифенилпиразолина-Δ^2 (II) при толщине образца 10 *мм* и возбуждении $\lambda\lambda$ 3650—3663 A (поглощается только в II), или λ 2537 A (поглощается в I) или же β-частицами при 20° состоят из одной полосы, лежащей в зависимости от конц-ии II при 440—460 *мμ*. Спектр тонкого образца (0,5 *мм*) при возбуждении β-частицами содержит, кроме того, коротковолновую полосу при 320 *мμ*, вполне аналогичную полосе излучения чистого I толщиной 0,5 *мм* при возбуждении β-частицами или λ 2537. Так как β-частицы непосредственно возбуждают главным образом I, а не II, то коротковолновая полоса приписана авторами I. Спектры поглощения I и II перекрываются в области 240—340 *мμ*. Вычисленные значения ослабления интенсивности излучения I за счет поглощения в II в составном сцинтилляторе I + II совпадают с экспериментальными для коротковолновой полосы и конц-ии II 0,01—0,1 вес.%. Анализ эксперим. данных показывает, что фотонная миграция энергии от I к II незначительна и даже при низких конц-иях II (10^{-3} *г/г*) не менее 80% люминесценции II обусловлено безызлучательным переносом энергии возбуждения от I к II.

А. Хейнман

45786. **Два метода измерения длительности затухания флуоресценции. Глезер** (Zwei Meßverfahren zur Untersuchung von Fluoreszenzabklingvorgängen. Gläser Friedrich), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 12, 1030—1036 (нем.)

Описаны 2 новых метода измерения времени затухания флуоресценции вплоть до 10^{-9} сек. В одном из них, аналогичном стробоскопич. методам, используется возбуждение катодными лучами. Кривая затухания регистрируется непрерывно или строится по отдельным точкам. Описано устройство, измерительная часть которого имеет верхнюю частотную границу ~ 100 *Мгц*. С помощью этого метода возможно исследовать ход затухания, не делая предположения об его экспоненциальном характере. Во втором методе исследуется не временной ход элементарного процесса затухания отдельных сцинтилляций от кванта или частицы, а средняя плотность амплитуды в зависимости от частоты. Этот метод позволяет измерять время затухания при возбуждении быстрыми частицами или квантами большой энергии. Приведены результаты измерений времени затухания для антрацена и системы антрацен — тетрацен. А. Хейнман

45787. **Получение люминесцентных пленок методом испарения. Фелдман, О'Хара** (Formation of luminescent films by evaporation. Feldman Charles, O'Hara Margaret), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 4, 300—305 (англ.)

Указаны режимы получения люминесцентных пленок ZnS-Mn (I), Zn_2SiO_4-Mn (II), $Zn_3(PO_4)_2$-Mn (III), CaF_2-Mn (IV) и $CaWO_4$-W (V) методом сублимации в вакууме на стекло и кварц. После сублимации пленки подвергают термич. обработке в вакууме (I и IV) или на воздухе (II, III и V), способствующей кристаллизации основания фосфора в частично аморфных пленках и обеспечивающей диффузию активатора в кристаллиты основания. В зависимости от режима термич. обработки образуются либо прозрачные, либо матовые пленки. Последнее имеет место при высоких т-рах или большой длительности обработки. Пленки II, III и V при сублимации частично восстанавливаются и окрашиваются в черный цвет. Термич. обработка в присутствии O_2 делает их прозрачными. При УФ-возбуждении яркость свечения пленок весьма мала. Исследование свечения при катодном возбуждении проведено на пленках, покрытых проводящим слоем Al, SnO или CuJ для устранения поверхностных зарядов. Яркость свечения матовых пленок при катодном возбуждении близка к яркости свечения порошкообразных фосфоров. Яркость свечения прозрачных пленок в несколько раз меньше. Хим. свойства пленок, спектры излучения и зависимость яркости свечения от напряжения и тока в пучке аналогичны таковым для экранов из порошковых фосфоров. Наибольшей яркостью при наибольшей прозрачности обладает II. А. Хейнман

45788. **Хемолюминесценция органических соединений. Йосида, Дзэнъити,** Катаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 9, 658—664 (японск.)

Обзор. Библ. 85 назв. В. Ш.

45789. **Структура центров свечения в фосфорах на основе ZnS и CdS. Шледе** (Über den strukturellen Bau der Leuchtzentren in den Zink- und Cadmium-sulfid-Leuchtstoffen. Schleede Arthur), Chem. Ber., 1957, 90, № 6, 1162—1175 (нем.)

Исследовано влияние примесей и газ. среды при прокаливании на интенсивность «голубой» полосы (460 *мμ*) безактиваторного ZnS (структура обманки) и голубой и зеленой (530 *мμ*) полос ZnS-Cu. ZnS, осажденный из сульфатного р-ра и не содержащий примесей Cl, прокаливался при 900°. Голубая полоса безактиваторного ZnS наблюдается только в присутствии соактиваторов: Cl^- или Ga^{3+}. Следы O значительно повышают интенсивность этой полосы. После прокалки ZnS с плавнями NaCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ и $ZnCl_2$ в атмосфере паров S тоже наблюдается интенсивная голубая полоса. Сделан вывод, что центром голубого свечения в фосфоре ZnS-($ZnCl_2$) служит катионная вакансия между двумя соседними ионами Cl^-, замещающими 2 иона S^{2-}. Cu^+-центры зеленого свечения образуются в большом кол-ве только в присутствии компенсирующих заряд соактиваторов Cl^- или Ga^{3+}. Приведены соображения в пользу того, что ионы активатора и соактиватора не являются ближайшими соседями, а разделены несколькими межплоскостными расстояниями. Предложены следующие модели центров свечения: центр зеленого свечения в ZnS-(CuCl) — ион Cu^+ в Zn^+-узле и ион Cl^- в S^2-узле; центр зеленого свечения в ZnS-($CuGaS_2$) ион Cu^+ в Zn^{2+}-узле и Ga^{3+} в Zn^{2+}-узле; центр зеленого свечения в ZnS — Cu_2S без соактиватора ион Cu^+ в Zn^{2+}-узле и через несколько соседей ион Cu^+ в другом Zn^{2+}-узле рядом с S^{2-}-вакансией; центр голубого свечения в ZnS — (Cu_2S) без соактиватора — S^{2-}-вакансия между двумя соседними ионами Cu^+ в Zn^{2+}-узлах.

А. Хейнман

45790. **Спектры растворов галогенов и *V*-полосы в щелочногалоидных кристаллах. Херш** (Spectra of halogen solutions and *V* bands in alkali halides. Hersh Herbert N), Phys. Rev., 1957, 105, № 4, 1410—1411 (англ.)

45791. **Сила осциллятора V_2-центров в кристаллах KJ. Утида, Накаи, Томотика** (On the oscillator strength of V_2 centers in potassium iodide crystals. Uchida Yoichi, Nakai Yoshio, Tomotika Tosiro), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 3, 246—249 (англ.)

Раздельное определение силы осциллятора *f* для полос поглощения при 365 и 298 *мμ*, обусловленных V_2-центром, в аддитивно окрашенном кристалле KJ (РЖХим, 1956, 6217) произведено по ф-ле Смакула $n_0 f = 1{,}29 \cdot 10^{17} n a_m W/(n^2+2)^2$, где n_0 — число центров в 1 *см*³, *n* — показатель преломления для λ в максимуме полосы, a_m — коэф. поглощения в максимуме

полосы, W — полуширина полосы. Величина n_0 определялась путем измерения коэф. поглощения в максимуме полосы поглощения при 350 *мμ* водн. р-ра исследуемого окрашенного кристалла KJ. При определении n_0 учитывалось, что один V_2-центр связан с 2 атомами J. Значения α_m и W определены из оптич. данных для V_2-полос при 20°. Вычислено $f = 1,10 \pm \pm 0,16$ и $0,50 \pm 0,07$ соответственно для полос при 365 и 298 *мμ*. Ошибка в определении f ($\sim 15\%$) обусловлена невозможностью оценить кол-во J_2, связанное с V-полосой при ~ 260 *мμ*. А. Хейнман

45792. Спектры поглощения галогенидов щелочных металлов, активированных серебром. Манхаут-ван-дер-Ворст, Декейзер (Optical absorption measurements on silveractivated alkalihalides. Maenhout-van der Vorst W., Dekeyser W.), Physica, 1957, 23, № 9, 903—904 (англ.)

Изучены спектры поглощения кристаллов NaCl и KCl, активированных 0,01—3% AgCl (в расплаве), после прогрева в атмосфере H_2, а также после рентгенизации или аддитивного окрашивания. Предложены модели центров окраски *A*, *B*, *C* и *D*, отличные от моделей Эцела и Шульмана (РЖХим, 1955, 20687). Кроме того, предложена модель центра окраски *E*. Л. Шамовский

45793. Взаимодействие экситонов с молекулярной решеткой. Рашба Э. И., Изв. АН СССР. Сер. физ. 1957, 21, № 1, 37—47

Рассмотрена структура энергетич. спектра возбужденных (экситонных) состояний мол. кристалла в зависимости от силы резонансного взаимодействия между молекулами и величины экситон-фононной связи. Показано, что если ширина экситонной зоны превышает среднюю энергию фононов, а величина экситон-фононной связи достаточно велика, то возникают устойчивые состояния с локальной деформацией и экситоном, движущимся в ограниченной области пространства. Даны критерии возникновения этих состояний, названных деформирующими возбуждениями. Выяснено, что состояние свободных экситонов и деформирующих возбуждений могут одновременно существовать в кристалле. Рассмотрены специфич. особенности, связанные с возникновением деформирующих возбуждений в одно-, двух- и трехмерных кристаллах. Исследована структура спектров поглощения, дисперсии и люминесценции при возникновении деформирующих и локализованных возбуждений, а также оценены их эффективные массы. Рассмотрена структура спектра поглощения, обязанная испусканию и поглощению фононов, при слабой экситон-фононной связи. Э. Рашба

45794. Спектр поглощения экситонов в поликристаллических слоях селенистого кадмия. Бразджюнас П. П., Вищакас Ю. К., Шимулите Э. А., Liet. TSR mokslu Akad. darvai, Тр. АН ЛитССР, 1957, 2Б, 29—31 (рез. лит.)

Исследованы свойства максимума поглощения при 0,7 μ на краю основного поглощения тонких поликристаллич. слоев CdSe. В результате термич. обработки слоя при 400° в атмосфере N_2, H_2, O_2 в вакууме или на воздухе значительно усиливается максимум при 0,68 μ и появляются 2 более слабых и более коротковолновых максимума. Максимум при 0,68 μ смещается в сторону коротких волн при понижении т-ры, а его полуширина уменьшается от 600 А при 20° до нескольких сот А при т-ре жидкого O_2. Усиление этого максимума при прогреве, способствующем росту кристаллов CdSe, независимость его от газовой среды и большой коэф. поглощения (10^4 *см*$^{-1}$) в максимуме указывают на его экситонную, а не на примесную природу. А. Хейнман

45795. Приближение эффективной массы для экситонов. Дрессельхаус (Effective mass approximation for excitons. Dresselhaus G.), Phys. and Chem. Solids, 1956, 1, № 1—2, 14—22 (англ.)

Взаимодействие электрона и дырки в кристалле рассмотрено с помощью метода эффективной массы. Метод обобщен на анизотропные кристаллы с вырожденными энергетич. полосами и произвольным расположением экстремума энергии внутри бриллюеновской зоны. Решение задачи приводит к существованию связанных состояний экситона. Применимость метода эффективной массы требует, чтобы энергия связи была <0,2 *эв*. Общий характер экситонного спектра определяется ур-нием типа ур-ния Ванье. При этом может возникнуть расщепление уровней из-за взаимодействия магнитных моментов или в результате учета приближения более высокого порядка в методе эффективной массы. С помощью теории возмущений найдена зависимость энергии экситона от значений составляющих его волнового вектора K. Обобщение правила f-сумм дает возможность вычислить это выражение в некоторых простых случаях. В качестве примеров рассмотрены структуры экситонной полосы в кристаллах Ge, Si, CdS. При экситонном поглощении кристаллом света разрешены только такие прямые переходы, при которых образующееся экситонное состояние имеет $K = 0$. Однако возможны и непрямые оптич. переходы в экситонное состояние с $K \neq 0$ при одновременном поглощении или излучении тепловых фононов. Непрямые переходы обусловливают ширину экситонной линии поглощения, которая по порядку величины близка к kT. Отмечена аналогия между экситоном и позитронием. Автор приходит к выводу, что в кристаллич. изоляторах и полупроводниках условия для образования позитрония являются неблагоприятными. И. Дыкман

45796. Нарастание яркости электролюминесценции. Хаке (Buildup of electroluminescent brightness. Haake Claus H.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 2, 245—250 (англ.)

Начальное нарастание яркости электролюминесценции (Э) сравнивается с разгоранием фотолюминесценции при различных условиях, влияющих на заселенность электронных ловушек. Изменение заселенности достигалось предварительным возбуждением фосфора. Автор считает, что нарастание яркости Э особенно облегчается, если предварительное возбуждение создает высокую локальную конц-ию заполненных ловушек в тех же областях кристалла, где наблюдается Э. Поэтому предварительное возбуждение полем эффективнее УФ-возбуждения. Предложен качеств. механизм нарастания яркости Э. Сделаны выводы, объясняющие обнаруженную на опыте локализацию Э в малых областях кристаллофосфора. А. Хейнман

45797. О фотопроводимости виолантрона и пирантрона. Вартанян А. Т., Карпович И. А., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5, 1020—1022

В вакууме исследована фотопроводимость слоев толщиной от 0,1 μ до нескольких μ, полученных натиранием порошков виолантрона (I) и пирантрона (II) на поверхности кварца (РЖХим, 1957, 40310). Темновая проводимость слоев описывается ф-лой $\sigma = a \times \exp(-\varepsilon / 2kT)$, где $\varepsilon = 1,0 \pm 0,05$ и $1.15 \pm 0,05$ *эв* соответственно для I и II. Результаты относятся к стационарному фототоку $i_ф$, который устанавливается и спадает за 3—5 сек. $i_ф$ подчиняется закону Ома в полях до 4000 *в/см*, зависимость $i_ф$ от интенсивности освещения L выражается соотношением $i_ф = aL^n$, где a — постоянная, n 0,7—0,9. В интервале от -40 до $+50°$ $i_ф = b\exp(-\varepsilon_ф / 2kT)$, где для I $\varepsilon_ф = 0,4$ *эв*. Спект-

ральные кривые фоточувствительности S, определенной как $i_{\phi}^{1/n}/L$, в интервале 400—900 *мμ* схожи с кривыми поглощения твердых слоев I и II. Длинноволновая граница фотопроводимости $\lambda_{1/2}$, определенная по Моссу (Moss T. S. Photoconductivity in the elements Butterworth, 1952), равна 720 *мμ* для I и 560 *мμ* для II. Соответствующие значения оптич. энергии активации E_{ϕ} равны 1,71 и 2,2 *эв*. Методом «фотоэлектрич. прямых» в координатах $\lg(i_{\phi}^{1/n}/T^2) - 1/T$ получено $E_{\phi} = 1,7$ *эв* для I и 2,24 *эв* для II, что хорошо согласуется с данными, полученными по методу Мосса, и соответствует началу крутого подъема поглощения твердых красителей.

А. Хейнман

45798. **Сверхпроводимость в системе Ni — Pd — As. Геллер, Маттайас** (Superconductivity in the Ni — Pd — As system. Geller S., Matthias B. T.), Phys. and Chem. Solids, 1958, **4**, № 1—2, 156—157 (англ.)

45799. **Исследование некоторых физических свойств кристаллов виннокаменной кислоты. Чормонов** Т. Х., Сб. научн. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1957, № 15, 217—225

45800. **Исследование электрического сопротивления системы $(Cr_xMn_{1-x})Sb$. Судзуока** (An electrical resistance study of the system $(Cr_xMn_{1-x})Sb$. Suzuoka Toshiro), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 12, 1344—1347 (англ.)

45801. **Исследования Cu_2S. Уагнер, Вагнер** (Investigations on cuprous sulfide. Wagner J. Bruce, Wagner Carl), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1602—1606 (англ.)

Методом кулонометрич. титрования определена активность меди в Cu_2S как функция отношения Cu/S. Область однофазности Cu_2S при 400° простирается от отношения Cu/S = 1,9996±0,0002 (для образцов, находящихся в равновесии с металлич. Cu) и до отношения Cu/S<1,93 (для образцов, находящихся в равновесии с дигенитом $Cu_{1,8}S$). Отношение эффективной массы дырки к эффективной массе свободного электрона равно 7±2 при 435°. Предварительные измерения проводимости указывают на значительное увеличение подвижности дырок с увеличением стехиометрич. недостатка Cu в образцах, что по-видимому, обусловлено уменьшением числа столкновений дырок с избыточными электронами.

Резюме авторов

45802. **О выборе соотношения сечений ветвей полупроводниковых термоэлементов. Стильбанс Л. С.,** Ж. техн. физ., 1958, **28**, № 2, 262—263

45803. **Фотоэлектрические свойства полупроводника, полученного сульфидированием напыленных слоев Cd. Гомбаи, Марек** (Über die lichtelektrischen Eigenschaften der durch Sulfidierung von aufgedampften Kadmiumschichten hergestellten Halbleiter. Gombay L., Marek N.), Acta phys. et shem. Szeged, 1956, **2**, № 1—4, 34—38 (нем.)

Предложен метод получения тонких фоточувствительных слоев CdS с большой площадью поверхности. Слой Cd толщиной 10 μ напыляют на поверхность кварца в вакууме и затем при 400° неполностью сульфидируют Cd в H_2S при одновременном контроле сопротивления. После прогрева при 400° избыток Cd диффундирует в слой, сообщая ему нормальную фоточувствительность s. Кривая спектрального распределения s имеет максимум при 510 *мμ*, совпадающий с максимумом для монокристаллов и напыленных слоев. Температурная зависимость как темновой, так и фотопроводимости описывается ф-лой: $\sigma = A\exp(-\Delta E/2kT)$, где энергия активации фотопроводимости $\Delta E = 0,2$ *эв*, а энергия активации темновой проводимости $\Delta E_т = 1,5$ *эв*. Значение ΔE_{ϕ} значительно меньше, чем для напыленного слоя CdS (Veith W., C. r. Acad. sci (Paris), 1951, **230**, 947). Максимум кривой «термовысвечивания» фотопроводимости лежит при 320°, что соответствует глубине уровней захвата 1,2 *эв* (вместо 0,6 *эв* для монокристалла). Конц-ия центров захвата равна $\sim 1,9 \cdot 10^{16}$ *см*$^{-3}$, т. е. близка к таковой для монокристалла (РЖХим, 1955, 9127).

А. Хейнман

45804. **Термодинамическое рассмотрение электронных процессов в полупроводниковых контактах. Мюзер** (Thermodynamische Behandlung von Elektronenprozessen in Halbleiter-Randschichten. Müser Helmut A.), Z. Phys., 1957, **148**, № 3, 380—390 (нем.)

В зоне соприкосновения полупроводников *p*- и *n*-типов при нарушении термодинамич. равновесия изменяются конц-ии носителей заряда. Эти конц-ии могут быть описаны с помощью «т-ры распределения» Θ, не совпадающей ни с т-рой решетки, ни с электронной т-рой. Введение квазитемпературы Θ в предположении ее совместимости со 2-м законом термодинамики позволяет получить выражение к. п. д. η фотоэлемента в функции интенсивности светового потока, ширины запрещенной зоны и времени жизни неравновесных носителей заряда. Вычисленное значение η близко к полученному экспериментально для Si и соединений типа $A^{III}B^{V}$.

Ю. Рябинкин

45805. **Применение метода академика С. А. Векшинского для изучения тонких слоев соединений типа $A^{III}B^{V}$. Сыноров В. Ф.,** Уч. зап. Томский ун-т, 1957, № 28, 22—35

45806. **Исследование кристаллов сегнетовой соли с примесями. Чормонов Т. Х.,** Сб. науч. тр. Казахск. горно-металлург. ин-та, 1957, № 15, 211—216

45807. **Твердые растворы метаниобата и метатанталата бария в титанате бария, обладающие сегнетоэлектрическими свойствами. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 5, 1053—1056

Синтезированы и изучены некоторые составы в системах $BaTiO_3$ (I) — $Ba_{0,5}NbO_3$ (II) и I — $Ba_{0,5}TaO_3$ (III) при конц-иях II и III ⩽ 10 мол.%. Авторы считают, что в этой области конц-ий образуются твердые р-ры со структурой типа перовскита и, по-видимому, с дефектной подрешеткой ионов Ba^{2+}. Введение II в I резко изменяет зависимость диэлектрич. проницаемости ε и тангенса угла диэлектрич. потерь tgδ от т-ры (в интервале от —100 до +200°). При конц-ии II 1 мол.% исчезает пик ε в точке Кюри, а при конц-ии II>5 мол.% исчезает также и излом на кривой $\varepsilon = f(T)$. В области фазового перехода из тетрагон. структуры в орторомбическую наблюдается пик ε, высота которого значительна при 1 — 4 мол.% II. Положения пиков и изломов на кривой $\varepsilon = f(T)$ не зависят от частоты, а величина tgδ — от т-ры в области <110—120°. III оказывает аналогичное, но более слабое влияние. Из зависимости ε от т-ры определены точки фазовых переходов и построена диаграмма фазовых переходов из куб. в тетрагон. и из тетрагон. в орторомбич. фазы в системах I—II и I—III.

А. Хейнман

45808. **Сегнетоэлектрические свойства глицинсульфата. Маттайс, Миллер, Ремейка** (Ferroelectricity of glycine sulfate. Matthias B. T., Miller C. E., Remeika J. P.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 849—850 (англ.)

Краткое сообщение об обнаружении авторами свойств сегнетоэлектриков у глицинсульфата $(CH_2NH_2COOH)_3H_2SO_4$ (I) и изоморфного ему селената. Точ-

ка Кюри I 47°, а селената 22°. Оба в-ва имеют только одну сегнетоэлектрич. ось. Спонтанная поляризация I при 20° равна $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ *к/см²*, коэрцитивное поле 220 *в/см*. Высказано предположение об общности механизма возникновения сегнетоэлектрич. свойств для ряда сегнетоэлектрич. сульфатов (двойного сульфата гуанидина и Al, некоторых квасцов и в I). См. также РЖХим, 1956, 18631; 1957, 25963. А. Хейнман

45809. **Исследование магнитоэлектрических свойств монокристалла германия и ферритов.** **Аннаев Р. Г.**, Тр. 1-й Межвузовск. конференции по соврем. техн. диэлектриков и полупроводников. 1956 г. Л., 1957, 388—396

См. РЖХим, 1957, 73783

45810. **Магнитные свойства цинк-сульфидных фосфоров, активированных марганцем.** **Ларак, Туркевич** (Magnetic properties of zinc sulfide phosphors with manganese activator. Larach S., Turkevich J.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 11, 1598 (англ.)

Исследованы магнитные свойства фосфора ZnS-Mn, соактивированного хлоридом при 77—300° K. Показано, что значительное уменьшение кол-ва Mn наступает за счет р-ции Mn с Cl^- и потери образующегося $MnCl_2$. Измерена постоянная Вейсса для Mn в ZnS при различных конц-иях Mn; отмечено, что в сульфидах она больше, чем в силикатах, что, по мнению авторов, указывает на меньшую ступень взаимодействий в куб. решетке ZnS, чем в ромбоэдрич. решетке $ZnSiO_4$. Э. Рашба

45811. **К вопросу о температурной зависимости магнитной восприимчивости элементов.** **Веркин Б. И.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **32**, № 1, 156—157

Обычная классификация магнетиков основана на учете знака экспериментально измеряемой магнитной восприимчивости. Автор предлагает другую классификацию магнетиков, основанную на учете характера температурной зависимости восприимчивости в малых магнитных полях. Все элементы периодической системы делятся на 4 группы, обнаруживающие: 1) практически не зависящий от т-ры парамагнетизм (щел. и щел.-зем. металлы), 2) парамагнетизм, зависящий от т-ры (редкоземельные и переходные металлы), 3) диамагнетизм, зависящий от т-ры (Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, C, Sn, Pb, As, Sb, Bi), и 4) диамагнетизм, не зависящий от т-ры (благородные газы и некоторые другие элементы). Эксперим. значение восприимчивости равно $\chi(\text{эксп.}) = \chi^-(\text{ион}) + \chi^+(\text{ион.}) + \chi^-(\text{эл.}) + \chi^+(\text{эл.})$ (1), где $\chi^-(\text{ион.})$ и $\chi^+(\text{ион.})$, $\chi^-(\text{эл.})$ и $\chi^+(\text{эл.})$ — соответственно диа- и парамагнитные восприимчивости ионного остова и свободных носителей заряда (электронов). Наличие у элемента не зависящего от т-ры парамагнетизма означает преобладание в выражении (1) парамагнитного вклада элекронов проводимости; температурнозависимый парамагнетизм связан с преобладанием парамагнитного вклада ионного остова; температурнозависимый диамагнетизм обусловлен преобладанием диамагнитного вклада электронов проводимости (во всех металлах III группы обнаруживается при низких т-рах эффект де-Гааза — ван-Альфена); наконец, магнитные свойства элементов IV группы означают преобладание диамагнитного вклада ионного остова. Автор отмечает, что систематич. исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости металлов III группы представляет собой еще одну эксперим. возможность изучения энергетич. спектра электронов в металлах. А. Пахомов

45812. **О квантовомеханической и классической трактовке аномального диамагнетизма графита.** **Кнаппвост** (Untersuchungen zur quantenmechanischen and klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits. Knappwost A.), Z. phys. Chem. (BRD), 1956, 8, № 5—6, 352—372 (нем.)

Приведены некоторые теоретич. соображения, указывающие на несовместимость классич. трактовки аномального диамагнетизма некоторых в-в (Ehrenfest P., Physica, 1925, **5**, 388; Raman C. V., Nature, 1929, **123**, 945) с квантовомеханич. теорией этого явления (Landau L., Z. Phys., 1930, **64**, 629). Для эксперим. подтверждения этих соображений исследованы магнитные свойства серии поликристаллич. образцов графита, полученных путем кристаллизации в области т-р 1500—3000° и обладающих различными средними значениями размеров кристаллитов вдоль гексагон. оси Λ_C. Измерена зависимость диамагнитной восприимчивости χ указанных образцов в зависимости от Λ_C. Исследована также температурная зависимость аномального диамагнетизма образцов с различными значениями Λ_C. Если бы аномальный диамагнетизм графита можно было объяснить с помощью классич. представлений, то начальная часть кривой $\chi = f(\Lambda_C)$ должна была бы выражаться ф-лой $\chi = A \cdot \Lambda_C^2$, где A — коэф. пропорциональности. Опыт же показывает, что кривую зависимости χ от Λ_C можно аппроксимировать выражением $\chi = A \cdot \Lambda_C^n$, где $n < 1$, следовательно, классич. объяснение аномального диамагнетизма исключается. Автор указывает, что проведенные им исследования дают легкий и точный способ определения размеров кристаллитов по величине магнитной восприимчивости и позволяют в определенной степени изучать кинетику процесса графитизации. А. Пахомов

45813. **Диамагнетизм графита.** **Мак-Клур** (Diamagnetism of graphite. McClure J. W.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 666—671 (англ.)

Проведен теоретич. расчет магнитной восприимчивости электронов проводимости графита на основе двумерной зонной модели Уоллеса (Wallace P. R., Phys. Rev., 1947, **71**, 622). При этом учтены эффекты переходов между зонами, вызываемые наложением на образец магнитного поля. Полученные теоретич. выводы о величине и температурной зависимости магнитной восприимчивости находятся в хорошем согласии с эксперим. данными для области высоких т-р и низких полей. Однако данные низкотемпературных измерений, и в частности измерения эффекта де-Гааза — ван-Альфена в графите, не укладываются в рамки разработанной теории. Автор указывает, что для теоретич. описания низкотемпературного диамагнетизма графита необходимо рассматривать более сложную модель его зонной структуры, нежели модель Уоллеса. А. Пахомов

45814. **Магнитная анизотропия и кристаллическая структура моногидрата хлората бария $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.** **Мукхерджи** (Magnetic anisotropy and crystal structure of barium chlorate monohydrate, $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$. Mookherji A.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 25—26 (англ.)

Измерена магнитная анизотропия монокристалла $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, структура которого была определена ранее (Kartha G., Indian Acad. sci., 1952, **36**, 501). Обозначая через χ_3 молярную восприимчивость вдоль кристаллографич. оси *в* моноклинного кристалла, через χ_1 — наибольшее, а через χ_2 — наименьшее значения восприимчивостей в плоскости симметрии (010), можно, как известно, определить угол ψ, который составляет треугольник из кислородных атомов с (010). Как указывает автор, полученное таким образом значение ψ находится в хорошем согласии с рентгенографич. данными (см. ссылку). А. Пахомов

45815. **Поведение парамагнитных ионов в монокристаллах некоторых сходных солей элементов группы железа. I. Гидратированные соли меди. Бос, Митра, Датта** (The behaviour of the paramagnetic ions in the single crystals of some similar salts of the iron group of elements. I. Hydrated cupric salts. Bose A., Mitra S. C., Datta Sunil K.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 165—183 (англ.)

Исследована магнитная анизотропия монокристаллов девяти солей Туттона, обладающих моноклинной структурой и имеющих общую ф-лу $CuA_2(XY_4)_2 \cdot 6H_2O$, где A — K, NH_4, Rb, Tl, Cs, а XY_4 — SO_4 или SeO_4, а также двух кристаллов триклинной системы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CuSeO_4 \cdot 5H_2O$. Измерения магнитной восприимчивости проведены в интервале т-р 90—350° К. Установлено, что главные магнитные оси кристаллов и относительная ориентация иона Cu^{2+} в элементарных ячейках в большинстве случаев изменяются благодаря анизотропному тепловому расширению решеток при нагревании. В отдельных случаях, напр. в $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, эти изменения довольно велики. Изменение магнитной анизотропии иона Cu^{2+} с т-рой в большинстве исследованных солей хорошо описывается ф-лой $K\| - K\bot = A + B/T + C/T^2$. Таким образом, предсказываемая теорией линейная зависимость анизотропии от т-ры нарушается. Появление члена C/T^2 не может быть объяснено спин-спиновым обменным и магнитным взаимодействиями вследствие вырождения спиновых уровней иона Cu^{2+} и высокой степени магнитного разбавления исследуемых солей. Наличие нелинейности в температурной зависимости магнитной анизотропии иона Cu^{2+} авторы объясняют температурной зависимостью электрич. поля кристаллов исследуемых солей, возникающей вследствие анизотропии теплового расширения решеток. А. Пахомов

45816. **Магнитные восприимчивости лантана и системы лантан — водород. Сталинский** (Magnetic susceptibilities of lanthanum and the lanthanum-hydrogen system. Stalinski B.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, **5**, № 10, 997—1000, LXXXIII (англ.; рез. русск.)

Измерена магнитная восприимчивость χ La в интервале т-р 84—294° К и системы La — водород от ~130° К до комнатной т-ры. Установлено, что растворение водорода в La заметно уменьшает его χ и сводит отрицательный температурный коэф. χ к нулю при составе LaH_2. В пределах однородной гидридной фазы $LaH_2 - LaH_3$ χ не зависит от т-ры. Составы, близкие к LaH_3, диамагнитны. Приведено два возможных объяснения диамагнетизма LaH_3. Резюме автора

45817. **О магнитном строении фторидов переходных металлов. Дзялошинский И. Е.**, Ж. эксперим. и теор. физ., 1957, **33**, № 6, 1454—1456 (рез. англ.)

Описанным ранее методом (РЖФиз, 1958, 8436) рассмотрен вопрос о магнитном строении антиферромагнитных кристаллов MnF_2, CoF_2, FeF_2 и NiF_2. Показано, что кристаллы с такой симметрией могут обладать слабым ферромагнетизмом. Резюме автора

45818. **Получение и магнитные свойства скелетного железа высокой чистоты. Джонстон, Хейкс, Петроло** (The preparation and magnetic properties of high purity Raney iron. Johnston W. D., Heikes R. R., Petrolo J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5388—5391 (англ.)

Методом Рэнея получен очень тонкий порошок железа с содержанием 95% Fe и со значением коэрцитивной силы ~560 *э*. Из рассмотрения магнитных свойств оценена форма частиц порошка.

Резюме авторов

45819. **О превращении ферромагнитной окиси железа. Кусима, Аманума** (Kushima I., Amanuma T.), Киндзоку буцури, Metal Phys., 1957, **3**, № 1, 25—26 (японск.)

45820. **Сравнение магнитных свойств электролитически осажденных слоев Ni с помощью баллистических измерений и измерений электрического сопротивления в магнитном поле. Реймер** (Vergleich der magnetischen Eigenschaften elektrolytisch niedergeschlagener Nickelschichten aus ballistischen Messungen und aus der elektrischen Widerstandsänderung im Magnetfeld. Reimer Ludwig), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 7, 558—561 (нем.)

Из измерений электросопротивления слоев Ni различной структуры на медной подложке и баллистич. измерений получены величины коэрцитивной силы и форма петли гистерезиса. Из сравнения результатов обоих методов делается заключение о магнитных изменениях в тонких слоях с доменной структурой.

Резюме автора

45821. **Поляризация ядер путем насыщения резонанса в парамагнитных кристаллах. Джеффрис** (Polarization of nuclei by resonance saturation in paramagnetic crystals. Jeffries C. D.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 1, 164—165 (англ.)

Описан метод поляризации ядер парамагнитных атомов путем насыщения «запрещенных» переходов $m, M \to m+1, M-1$ (m, M — соответственно магнитные квантовые числа электронного и ядерного спинов), возникающие во 2-м приближении в условиях, когда постоянное и переменные поля паралельны между собой. Такие переходы возникают из-за смещения волновых функций магнитных подуровней иона за счет сверхтонкого магнитного и квадрупольного взаимодействий. Насыщение «запрещенных» переходов обеспечивает такую же степень ядерной поляризации, что и насыщение переходов $m, M \to m+1, M$ (эффект Оверхаузера), т. е. порядка нескольких процентов при магнитном расщеплении электронных уровней 0,3 *см*$^{-1}$ и $T = 1{,}5°$ К. Такая поляризация может быть обнаружена по анизотропии изучения ядер. При сверхнизких т-рах, достигаемых путем адиабатич. размагничивания, можно достичь большей степени поляризации; однако при таких т-рах трудно осуществить длительный опыт. Длительный опыт с поляризованными методом насыщения электронного резонанса ядрами легче осуществить, что позволяет обнаружить анизотропию ядерного излучения статистич. методами. Соответствующие опыты проведены на ядрах Co^{60}. К. Валиев

45822. **Магнитные дипольные моменты в ферритах. Джонсон, Хили** (Magnetic dipole effects in ferrites. Johnson Richard A., Healy Daniel W., Jr), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1031—1035 (англ.)

Приведен анализ влияния классич. диполь-дипольных взаимодействий на физ. свойства ферритов, в том числе на магнитную анизотропию. Расчеты проведены для магнетита и феррита Li, в которых может иметь место упорядоченная ориентация диполей, и для некоторых других ферритов, в которых этого упорядочения нет. Полученные результаты сопоставлены с эксперим. данными. Резюме авторов

45823. **Углы между парциальными намагниченностями подрешеток в ферритах типа шпинели, содержащих ионы марганца различной зарядности. Осмонд** (Angles between partial magnetizations in spinel ferrites containing manganese ions of more than one valency. Osmond W. P.), Philos. Mag., 1956, **1**, № 12, 1147—1156 (англ.)

Рассматриваются Mg-Mn-ферриты с общей ф-лой $Mg_pMn_qFe_rO_4$. Марганец в эти соединения входит в виде ионов Mn^{2+}, Mn^{3+} и Mn^{4+}, железо — в виде ионов Fe^{3+}. Ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} имеют тенденцию к

образованию сильных квадратных и октаэдрич. «полуковалентных» связей в октаэдрич. положениях *B* в решетке шпинели. Не занятые ионами Mn октаэдрич. положения *B* занимаются ионами Fe^{3+}. В тетраэдрич. положениях решетки *A*, как правило, располагаются ионы Fe^{3+}, образующие устойчивые тетраэдрич. «полуковалентные» связи. Часть тетраэдрич. положений *A* в некоторых ферритах рассматриваемого типа занята ионами Mn^{2+} и неустойчивыми ионами Mn^{3+}. Внутри каждой из подрешеток *A* и *B* спины ионов Mn^{3+} ориентируются параллельно спинам ионов Mn^{2+} и Mn^{4+} благодаря двойному обмену. В то же время отрицательное косвенное обменное взаимодействие между подрешетками *A* и *B*, стремящееся ориентировать спины взаимодействующих ионов антипараллельно друг другу, слабее в случае, когда один из взаимодействующих ионов является ионом Mn^{3+}, нежели когда оба взаимодействующих иона представляют собой Fe^{3+}. Такое положение приводит к тому, что суммарный момент подрешетки *B* ниже, чем это следовало бы из теории Нeэля, т. е. парц. намагниченности подрешеток не строго антипараллельны друг другу. Для теоретич. описания магнитных свойств подобных ферритов магнитные ионы в каждой подрешетке разбиваются автором на 2 группы: в одну входят ионы Mn^{3+} и взаимодействующие с ними ионы, в другую — ионы Fe^{3+} и связанные с ними обменным взаимодействием ионы. Группы отличаются друг от друга разной степенью отклонения их суммарного спина от направления, антипараллельного суммарной намагниченности другой подрешетки. Применяя к указанной модели приближение мол. поля, автор проводит расчет атомных магнитных моментов ферритов рассматриваемого типа в зависимости от распределения ионов Mn и Fe по подрешеткам. А. Пахомов

45824. Флуктуации молекулярного поля в смешанных никель-цинковых ферритах. Граймс, Легволд, Уэструм (Molecular field fluctuation effects in mixed nickel-zinc ferrites. Grimes D. M., Legvold S., Westrum Edgar F., Jr), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 866—867 (англ.)

См. РЖФиз, 1958, 6139.

45825. Исследование магнитных звуконосителей. IV. Зависимость электроакустических характеристик магнитных лент от размеров частиц и степени упорядоченности решетки звуконосителя — γ-окиси железа. Шрадер (Untersuchungen an Magnettontragern. IV. Über die Abhängigkeit der elektroakustischen Größen von Magnettonbändern von Teilchengröße und Gitterordnung der tontragenden γ-Eisen (III)-oxyde. Schrader Richard), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 293, № 3-4, 109—131 (нем.)

Часть III см. РЖХим, 1957, 73789.

45826. К адсорбционной теории экзоморфизма. Клебер (Zur Adsorptionstheorie der Exomorphose. Kleber W.), Z. Kristallogr., 1957, 109, № 2, 115—128 (нем.; рез. англ.)

На основе адсорбционной теории Странского и понятия о векторах периодич. цепей связей (ВС) (РЖХим, 1956, 18544, 42371) автор объясняет экзоморфизм (Э — появление новых кристаллографич. плоскостей при росте) как результат адсорбции примесей. Плоскость, имеющая максим. число *s* — ВС (ВС, непараллельные плоскости), адсорбирует лучше, в результате чего ее свободная энергия уменьшается и она начинает играть ведущую роль в процессе роста. Расчет числа *s* — ВС на единицу поверхности (Z_s) для NaCl показал, что Z_s (100)/Z_s (111) = 1/1,73. Опыты по кристаллизации солей типа NaCl подтвердили, что при наличии примесей вместо обычной (100) появляется (111). Теоретич. расчеты подтверждены также на $Pb(NO_3)_2$, NH_4Cl, $NaNO_3$ и др. Сольватация при кристаллизации из пересыщ. р-ров влияет на Э подобно адсорбции. При сильном пересыщении наблюдается возврат к первоначальной форме в связи с недостатком р-рителя. Появление вициналей при средних пересыщения означает переходную стадию к полному изменению облика. Сначала посредством сольватации блокируются ступени слоев, что ведет к торможению их тангенциального роста, затем ступени утолщаются и, наконец, появляются вицинальные холмики. Е. Валов

45827. Выращивание монокристаллов теллура по способу Чохральского. Дейвис (Growth of tellurium single crystals by the Czochralski method. Davies T. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1217—1218 (англ.)

Теллур, очищенный дистилляцией в вакууме, помещался в графитовый тигель, выложенный кварцем, и нагревался в атмосфере H_2 индукционным полем. Кристаллы (К) вытягивались со скоростью 2 или 5 *см/час*; тигель вращался со скоростью 16 об/мин. Точность регулировки т-ры ± 0,15°. Прикосновение затравки к расплаву и начало вытягивания К производились при падении т-ры, равном 2 град/мин, и при исходной т-ре, превышающей равновесную т-ру роста на 5—10°. К максим. размера имели диам. 1,5 *см* и длину 7,5 *см*. Расщепление К по плоскости (10$\bar{1}$0) давало зеркально гладкие плоскости. Лауэграммы показали отсутствие небольших угловых разбросов, обычно присущих К, получаемым по способу вытягивания. Травление К в 20%-ном р-ре HNO_3 не обнаружило границ зерен. Г. Михневич

45828. К вопросу о межкристаллитных прослойках в кристаллофосфорах. Писаренко В. Ф., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 6, 1276—1277 (рез. англ.)

Проведенные автором опыты по выращиванию монокристаллов чистой NaCl и NaCl(Ag) (1 мол. % AgCl в расплаве) с последующим обжигом последних в течение 10 час. при 760° дали монокристальные пластинки, лауэграммы которых не обнаруживают раздвоения пятен рентгенограмм. На основании этого автор делает вывод о несостоятельности утверждений о микрогетерогенности строения кристаллофосфоров (РЖХим, 1955, 23168). Г. Сидоренко

45829. Эпитаксия льда на йодистом серебре. Монмори, Жафре (Epitaxies de la glace sur l'iodure d'argent. Montmory Robert, Jaffray Jean), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2221—2224 (франц.)

Исследуется эпитаксия кристаллов льда на AgJ, ориентированном на слюде. Опыты проводятся в камере, охлаждаемой струей воздуха от +20 до −50°; скорость охлаждения варьируется в широком диапазоне (1—20° в мин.). Обнаружены 3 температурные области, в которых особенно легко осуществляется эпитаксия: (−5) — (−7) — (−18) — (−20), (−32) — (−50°). Предполагается, что в двух последних случаях кристаллы льда образуются непосредственно из паровой фазы. Н. Глики

45830. Ряды дислокаций в германии. Тайлер, Даш (Dislocation arrays in germanium. Tyler W. W., Dash W. C.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1221—1224 (англ.)

Декорированием и селективным травлением выделений Li в деформированном (образцы скручивались при т-рах от 550 до 650°) Ge наблюдались параллельно расположенные дислокации (Li преимущественно осаждается на дислокациях или вблизи их). Полученные фотографии показывают, что в процессе деформирования играют роль как внутренние источники дислокаций Франка-Рида, так и поверхностные источники. Ю. Векилов

45831. **Совершенство монокристаллов некоторых полупроводников.** Белл (The crystalline perfection of some semiconductor single crystals. Bell R. L.), J. Electron. and Control, 1957, 3, № 5, 487—493 (англ.)

Образцы, полученные из выращенных из расплава монокристаллов Ge, Si, InSb и HgTe высокой чистоты, подвергались рентгенографич. и микроскопич. исследованию для определения степени совершенства, оценивавшейся по ширине сфокусированных рефлексов лауэграммы, а также по плотности дислокаций (устанавливалась по числу «точек травления» при пользовании оптимальными травителями). Данные о ширине линий лауэграмм привлекались для нахождения угла дезориентации элементов кристалла, по величине последнего производилась расчетная оценка плотности дислокаций. Наилучшие кристаллы Ge и Si имели углы дезориентации, не превышающие 30″дуги; плотность дислокаций у них порядка 10^3 *см*$^{-2}$. У кристаллов InSb углы дезориентации ~ 2 и плотность дислокаций $\sim 5 \cdot 10^4$ *см*$^{-2}$. Для кристаллов HgTe совершенство могло оцениваться только по углу дезориентации (так как пока не найден подходящий травитель для обнаружения дислокаций), который оказался равным $\sim 0{,}5°$. Того же порядка дезориентация наблюдалась у менее совершенных кристаллов Si. Кристаллы Ge, выращенные на изогнутой затравке, дали ширину сфокусированной линии в десятки раз большую: плотность дислокаций у них доходила до 10^6 *см*$^{-2}$. Расчетные (по данным об углах дезориентации из ширины сфокусированных линий рентгенограмм) и эксперим. значения плотности дислокаций в среднем по порядку величины согласуются друг с другом. Б. Пинес

45832 Д. **Рентгеноструктурное исследование кристаллов комплексных соединений рутения, содержащих гидрокcо- и нитрозогруппы.** Парпиев Н. А. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1958

45833 Д. **Рентгенографическое исследование межкристаллитной внутренней адсорбции в сплавах на основе серебра.** Вангенгейм С. Д. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Уральский ун-т, Свердловск, 1958

См. также: Рентгеногр. исслед. 45917, 45918, 45932, 45937, 46128, 46192, 46193, 46201, 46205, 46207. Электроногр. исслед. 45628, 45629. Электрономикроскопич. исслед. 46013, 46060, 47496. Магнитный резонанс 45686, 45687. Фазовые превращения 45878, 45912, 45916, 46200, 49184. Термодинамика 45871, 45873—45877, 45879, 45892, 45897, 45900, 45903. Магнитные св-ва 45699, 45700, 46203. Спектры и др. оптич. св-ва 45634, 45642—45644, 45672, 45679, 46221. Рост 45914, 45915, 47038. Кристаллохимия 46204, 46220, 46234, 47490. Природа хим. связи 45706. Приборы и оборудование 46497—46506

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

45834. **Уравнения состояния и термодинамические свойства сжатых газов.** Сорель (Les équations d'état et les propriétés thermodynamiques des gaz comprimés. Saurel J.), Génie chim., 1958, 79, № 1, 12—22 (франц.)

Обзорная статья. А. А.

45835. **Уравнение состояния газов и жидкостей при низких температурах.** Ризенфелд, Уотсон (Equation of state of gases and liquids at low temperatures. Riesenfeld W. B., Watson K. M.), Phys. Rev., 1957, 108, № 3, 518—536 (англ.)

Работа основана на результатах предыдущей статьи (РЖХим, 1957, 65115). При вычислении статистич. суммы вся система разбивается на жидко-капельную и газовую фазы, состоящие соответственно из N_L и $N_G = N - N_L$ молекул. Указанная сумма записывается в виде $Z = \sum_{N_G=0,\,N_G+N_L=N} Z_L(N_L)\, Z_G(N_G)$ и вычисляется методом перевала, причем предварительно рассматривается частный случай $N_L \ll N$. В результате исследования газообразного состояния устанавливается, что приближенное рассмотрение, соответствующее учету только взаимодействия одиночных молекул со «средой», приводит к правильному выражению для 2-го вириального коэф. На примере системы с парным взаимодействием типа Ленард-Джонса показывается, что при учете только двойных рассеяний и приближенном представлении «конфигурационной» части в энергии частицы в виде $\delta\varepsilon(p) = \varepsilon_0 + {}^1/_2 \alpha p^2 + ...$ (указанные приближения соответствуют низкотемпературной области) система все же обнаруживает кооперативные свойства: оказывается способной к фазовым переходам, содержит критич. точку и т. д. В заключение проводится анализ общей задачи, соответствующей учету рассеяний более высокого порядка. При этом используется аналогия с представлениями квантовой теории поля (фейнмановские графики). Рассмотрение приближения, в котором исключаются «цепочечные» графики, приводит к результату, сходному с полученным Ли и Янгом (РЖХим, 1957, 71020). Л. Гинзбург

45836. **Измерение теплопроводности нормальных пропилового и бутилового спиртов в жидком и парообразном состояниях.** Амирасланов А. М., Мә'рузәләр. АзәрбССР Элмләр Акад., Докл. АН АзербССР, 1957, 13, № 10, 1049—1052 (рез. азерб.)

Исследована температурная зависимость коэф. теплопроводности (K) *н*-C_3H_7OH (I) и *н*-C_4H_9OH (II) в жидком и парообразном состоянии на кривой насыщения. Опыты с I проводились до крит. области, с II—до 120°. Измерения производились в описанной ранее (РЖХим, 1957, 68308) установке методом нагретой проволоки с помощью двухкамерного автоклава. Эксперим. результаты, представленные в виде графиков, сопоставлены с литературными данными. Величина K у исследованных в-в по кривой насыщения в жидком состоянии с повышением т-ры уменьшается. K у насыщ. пара всегда $> K$ ненасыщ. Кривые температурной зависимости K в жидком и парообразном состояниях по линии насыщения плавно смыкаются в крит. области. В крит. области K не имеет максимума. Определена константа B в ф-ле $K = K_t + B\varrho^{4/3}$, где K_t — коэф. теплопроводности разреженных газов, рассчитанный по кинетич. законам; ϱ — плотность. Для жидкого и парообразного состояний при разных т-рах найдено $B = 564 \cdot 10^{-6}$. Максим. расхождение между K(эксп.) и K(выч.) не превышало 1,3%. С. Бык

45837. **Общий метод проверки уравнений состояния для жидкостей.** Дейви, Белл (An overall test of equations of state of fluids. Davy N., Bell Barbara M.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 1, 27—30 (англ.)

Уравнение состояния жидкостей обычно представимо в форме $f_1(V, T) = P$ (1) или в форме $f_2(v, t) = p$ (2), где p, v и t — соответствующие приведенные величины. Поскольку крит. объем часто нельзя определить достаточно точно, предлагается вместо приведенного объема пользоваться безразмерным так называемым квазиприведенным объемом Ф, определяемым соотношением $\Phi = P(\text{кр.})V/RT$ (кр.) (Su G. J., Chang C. H., Industr. and Engng. Chem., 1946, 38, 800; РЖХим, 1956, 46252). Тогда ур-ние состояния можно записать в виде $f_3(\Phi, t) = p$; $f_3(\Phi, t)$ можно определить по (1) или (2). Пользуясь экспериментально

определенным Ф и исследуя, напр., графически зависимость $f_3(\Phi, t)$ (автор пользуется величиной $Y = 100[f_3(\Phi, t)/p - 1]$) от p при постоянном t или от t при постоянном p, можно оценить в какой степени точно исходное ур-ние состояния описывает наблюдаемые величины (функция Y выбрана так, чтобы отклонение выражалось в процентах). Для CO_2 приводятся графики зависимости Y от p для ур-ний состояния идеального газа, Бертело, Дальтона, Дитеричи, Портера, Воля, Су-Чанга (см. ссылку), Бэтти-Бриджмена, Лиса и Ван-дер-Ваальса. В. Цукерман

45838. **Электрическая прочность и молекулярная структура жидкостей. Льюис** (The electric strength and molecular structure of liquids. Lewis T. J.), Brit. J. Appl. Phys., 1958, 9, № 1, 30—33 (англ.)

Согласно результатам предыдущей работы (РЖХим, 1957, 47273) напряжение пробоя F связано с числом молекул N в 1 $см^3$, числом групп n_i i-го сорта, приходящихся на одну молекулу, и поперечным сечением Q_i группы соотношением: $F = kN\Sigma n_i Q_i$, где константа k зависит от условий опыта и от частоты мол. колебаний. На основе измерений (РЖХим, 1957, 33821) показано, что в случае замещенных бензола это соотношение соблюдается, если учитывать влияние дипольного момента, обусловленного алкильными группами. Как показали измерения, наблюдаемые величины хорошо согласуются с вычисленными в случае диметилсилоксанов $Si(CH_3)_3—[O—Si(CH_3)_2—]_nO——Si(CH_3)_3$ (измерения выполнены для $n = 0; 1; 2; 3$). Напряжение пробоя, рассчитанное для циклогексана на основе измерений для алканов, значительно отличается от наблюдаемого напряжения пробоя, что автор объясняет геометрией молекулы и стерич. препятствиями, обусловленными упаковкой молекул. В. Цукерман

45839. **Решение уравнений Блоха для определения времен релаксации в жидкостях. Хаббард, Роуленд** (Solution of the Bloch equations for determination of relaxation times in liquids. Hubbard P. S., Jr, Rowland T. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1275—1281 (англ.)

Приведено решение дифференциальных ур-ний Блоха. Подробно разбираются варианты низкочастотной модуляции и линейного изменения внешнего магнитного поля. Для случая, когда $T_1 \sim T_2$ и $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 \gg 1$, решение принимает простую форму, которая хорошо согласуется с экспериментом. T_1 может быть получено путем сравнения предсказываемой формы линии резонансного поглощения с линией, полученной экспериментально. Резюме авторов

45840. **Квантовая теория явлений переноса. 6. Коэффициент вязкости жидкого He^3. Нисимура Хисаси, Мори Хадзимэ**, Буссэйрон кэнкю, 1957, 2, № 5, 695—706 (японск.)

Часть 5 см. РЖХим, 1958, 24097.

45841. **Разделение фаз в смесях He^3-He^4. Вансинк** (The phase separation of ^3He-^4He mixtures. Wansink D. H. N.), Physica, 1957, 23, № 10, 922 (англ.)

В прежней работе автора (РЖХим, 1958, 27810) в качестве критерия расслоения использовалось условие $\Delta G = 0$, где ΔG — свободная энергия смешения. Отмечается, что это условие, являясь достаточным, не является необходимым и фактически дает лишь нижний предел для т-ры расслоения T_c смеси с заданной конц-ией c. В связи с этим производится новый расчет T_c по диаграммам $\Delta G - c$ (при $T = \text{const}$) с использованием условия $\partial(\Delta G)/\partial c = 0$. Полученная таким путем кривая $T_c - c$ довольно сильно расходится с эксперим. кривой (РЖХим, 1957, 7387). Сообщается о некоторых опечатках, имеющихся в статье автора и Такониса (РЖХим, 1957, 68312). Р. Ченцов

См. также: Термодинамика 45872. Межмол. взаимодействие 45664, 45693—45700. Строение и физ. характеристики 45583, 45689—45692, 47548

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. И. Левин, Г. А. Соколик*

45842. **Ядерная радиоактивность и методы ее измерения. Гротовский** (Promieniotwórczość jądrowa i metody jej pomiaru. Grotowski Kazimierz), Hutnik (Polska), 1956, 23, № 4, 145—153 (польск.)

Обзор. Библ. 14 назв. J. Chodkowski

45843. **Анализ «пепла смерти». Результаты анализа радиоактивной пыли, вызванной испытанием водородной бомбы на Бикини. Икэда Тёсэй.** Сидзэн, 1956, 11, № 8, 3—14 (японск.)

45844. **Термодинамические и кинетические особенности реакций изотопного обмена водорода. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э.**, Успехи химии, 1957, 26, № 12, 1434—1468

Обзор. Библ. 76 назв. В. Любимов

45845. **Спектроскопия флуоресцентных излучений радиоактивных элементов. Фрийе** (Spectrographie des rayonnements de fluorescence des radioéléments. Frilley Marcel), J. phys. et radium, 1955, 16, № 7, 630—634 (франц.; рез. англ.)

См. РЖФиз, 1956, 11864.

45846. **Кинетический изотопный эффект при химическом восстановлении сульфата. Гаррисон, Тод** (The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. Harrison A. G., Thode H. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1648—1651 (англ.)

Изучалась кинетика обогащения сульфида изотопом S^{32} при восстановлении $Na_2S^{32,34}O_4$ с помощью HJ в среде HCl и H_3PO_2 в зависимости от конц-ии HJ и т-ры. Найдено, что независимо от т-ры (в пределах 18—50°) коэф. обогащения составляет 1,022. Сделана попытка определить структуру активного комплекса р-ции с помощью методов статистич. физики. Э. Чудинов

45847. **Короткоживущие изомеры As^{75} и As^{77}. Шардт** (Short-lived isomers of As^{75} and As^{77}. Schardt Alois W.), Phys. Rev., 1957, 108, № 2, 398—406 (англ.)

Источники Se^{75} и Ge^{77} использовались для исследования короткоживущих изомерных состояний дочерних ядер As^{75} и As^{77} методом запаздывающих совпадений. Распад ядра As^{75} из состояния 0,305 *Мэв* ($T_{1/2} = 17$ мсек.) происходит путем перехода 0,025 *Мэв*, тип M2 (90%), и перехода 0,305 *Мэв*, тип E3 (10%). Распад As^{77} из состояния 0,475 *Мэв* ($T_{1/2} = 116$ мсек.) происходит путем перехода 0,210 *Мэв* тип M2. Верхний предел числа распадов из состояния 0,475 *Мэв* с переходом в основное состояние найден равным 2%. При изучении β-распада $Ge^{77} \rightarrow As^{77}$ обнаружены γ-переходы, ведущие в метастабильное состояние, с энергиями 0,153; 0,709; 1,08; 1,50 и, вероятно, 0,92 и 1,96 *Мэв*. Резюме автора

45848. **Содержание короткоживущих радиоизотопов йода в солях природного и обедненного (по U^{235}) урана. Асидзава, Курода** (The occurrence of the short-lived iodine isotopes in natural and in depleted uranium salts. Ashizawa F. T., Kuroda P. K.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 5, № 1, 12—22 (англ.)

Измерены активности короткоживущих изотопов йода в необлученных солях природного U и U, обедненного U^{235}. К р-ру U добавляли носитель $KJO_3 + KJO_4$; J восстанавливали р-ром сульфита, затем

окисляли р-ром нитрита. Йод экстрагировали CCl_4, экстракт промывали 0,5 н. HNO_3 и водой и реэкстрагировали 0,1 *M* р-ром $(NH_4)_2SO_3$ при pH 10. Водн. слой с целью очистки J промывали р-ром дитизона и оксина в $CHCl_3$, осаждали J в виде AgJ и измеряли активность. Извлечения производили из одной и той же порции U через различные промежутки времени. В природном и в обедненном U получены одинаковые результаты, что указывает на ничтожную роль деления U^{235} под действием нейтронов по сравнению со спонтанным делением U^{238}. Если период последнего равен $(8{,}04 \pm 0{,}3) \cdot 10^{15}$ лет, то выходы изотопов J равны соответственно $J^{131}0{,}4 \pm 0{,}1$, $J^{132}3{,}6 \pm 0{,}4$, $J^{133}1{,}5 \pm 0{,}3$, $J^{134}5{,}2 \pm 0{,}5$, $J^{135}5{,}1 \pm 0{,}5\%$. В. Левин

45849. О нейтронодефицитных изотопах редких земель, образующихся в результате реакции глубокого расщепления Ta протонами энергии 660 *Мэв*. Сообщение II. Городинский Г. М., Мурин А. Н., Покровский В. Н., Преображенский Б. К., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 12, 1624—1632

Исследованы редкоземельные элементы $134 \leqslant A \leqslant 160$, выделенные из Ta-мишени, облученной протонами с *E* 660 *Мэв*. Разделение проведено хроматографич. методом. Показано, что распад Er^{160} идет на основной и изомерный уровни Ho^{160}. Установлено существование Ho^{160m} с $T_{1/2}$ 5 час. $T_{1/2}$ Er^{160} и Ho^{160} найдены равными 29,4 час. и 22,5 мин. Выделен Dy^{159} с $T_{1/2}$ 134 дня. Были выделены Dy^{157} с $T_{1/2}$ 8,2 час.; стабильный Dy^{156}; Tb^{155} с $T_{1/2}$ 5 дней; Gd^{153} с $T_{1/2}$ 200 дней; Gd^{149} с $T_{1/2}$ 9 дней; Gd^{145} с $T_{1/2}$ 60 дней; Nd^{140} с $T_{1/2}$ 3,3 дня; Pr^{139} с $T_{1/2}$ 4,2 часа; подтверждено существование следующей цепочки: $Ce^{134} \xrightarrow[\text{52 часа}]{k} La^{134} \xrightarrow[\text{6,5 мин.}]{k,\beta} Ba^{134}$. Ряд активностей остался неидентифицированным. Приведены схемы распадов Eu^{147}, а также групп активностей, соответствующих $A = 160$ и $A = 145$. Часть I см. РЖФиз, 1958, 7838. Г. Соколик

45850. Новый радиоизотоп платины — Pt^{200}. Рой, Рой, Мерритт (New radioisotope of platinum — Pt^{200}. Roy L. P., Roy Jean-Claude, Merritt Janet S.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1337—1338 (англ.)

Получен новый радиоизотоп Pt^{200} с периодом 11,5 часа при последовательном нейтронном захвате: $Pt^{198}(n, \gamma) \rightarrow Pt^{199}(n, \gamma) \rightarrow Pt^{200}$. Pt^{200} идентифицирован путем выделения дочернего продукта Au^{200}, которое производилось экстракцией Au этилацетатом из 3 н. HCl. Сечение активации для р-ции $Pt^{199}(n, \gamma)Pt^{200}$ ~ 15 *барн*. В. Левин

45851. Распад RaC — RaC′. Юханссон (The RaC — RaC′ decay. Johansson Sven A. E.), Arikv fys., 1955, 9, № 6, 561—569 (англ.)

Распад RaC — RaC′ исследован сцинтилляционным спектрометром на совпадениях. Исследованы $\gamma\gamma$- и $\beta\gamma$-совпадения. Двадцать γ-линий (609, 769, 935, 1120, 1155, 1238, 1281, 1378, 1416, 1509, 1540 (?), 1620, 1690, 1728, 1764, 1849, 2017, 2117, 2204 и 2432 *кэв*) совмещены со схемой уровней RaC′, которая хорошо согласуется со спектром длиннопробежных α-частиц RaC″. Д. В.

45852. Тяжелая вода. Ким Нэ Су, Квахак ка кисуль, 1955, № 4, 59—63 (кор.)

45853. Новый метод электролитического концентрирования тяжелой воды. Окадзима Ясудзиро, Йосикава Йосабуро, Хан Тотин, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 12, 1370—1374 (японск.)

Описан автоматич. аппарат для лабораторного концентрирования тяжелой воды (ТВ) путем непрерывного электролиза. Использование этого аппарата позволяет приготовить из 65 *л* 2%-ной ТВ 1 *л* 99%-ной ТВ. Л. Яновская

45854. Приготовление ${}_5B^{10}$. Легаль (La préparation du ${}_5{}^{10}B$. Legal M.), Rev. techn. C. F. T. H., 1957, № 25, 47—100 (франц.)

Предложен метод разделения B^{10} и B^{11} дистилляцией BF_3 (I) или $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ (II). $(CH_3)_2O$, полученный дегидратацией CH_3OH над Al при 300°, реагировал с I в газовой фазе; II очищали дистилляцией в колонне (К) длиной 1,5 *м*, диам. 20 *мм* с насадкой из колец типа Фенске при 50 *мм* рт. ст.; р-цией II с CaF_2 в бензоле при 80° получали $CaF_2 \cdot BF_3$ (выход 94—95%), который обезгаживали при 100° и 10^{-3} *мм* рт. ст. и нагреванием до 250° разлагали для получения чистого I. Равновесие диссоциации II описывается ур-ниями $\lg p = -1{,}58 \cdot 10^{-3}/T + 6{,}52640$ и $\lg(P/p) = 17{,}5 - 6000/T$, где P — общее давление в системе, p — парц. давление II, T — абс. т-ра; константа диссоциации K_p, найденная 2 методами (измерением давления P над жидким II и измерением p небольшого кол-ва газообразного II в большом объеме), соответственно равна 0,2066 и 0,2220 при 77,9°, 9,7038 и 10,9365 при 104,4°. Разделение изотопов B проводили в К из пирекса длиной 3 *м*, охлаждаемой жидким C_2H_4, с насадкой из нержавеющей стали в форме колец, спиралей, сетки и т. д. (при дистилляции II давление в К равно 80 *мм* рт. ст.). При расходе жидкости $L = 1{,}85$ *см³/мин*, отборе дистиллята $D/L = 6{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $\varrho = 0{,}9939$ (где $\varrho = L/V$, V — расход пара) содержание B^{10} повысилось с 18,8 до 18,9%; при $L = 1{,}25$ *см³/мин*, $D/L = 3{,}25 \cdot 10^{-3}$ и $\varrho = 0{,}9967$ дистиллят обеднялся B^{10} на 20% (содержание B^{10} 14,95%). Предложен метод расчета числа тарелок в К и коэф. относительной летучести легкого компонента при известном составе исходной смеси и заданном составе продукта. В. Любимов

45855. Приготовление стандартных растворов радия из румынских природных материалов. Сабо, Дей, Сабо (Preparation of standard radium solutions from Roumanian natural sources. Szabó A., Dely Ester, Szabó Ana. [Publ.] Acad. RPR Inst. fiz. atom., 1956, № 7, 6 pp.) (англ.)

Описан метод извлечения Ra из румынских известковых туфов. Навеску туфа растворяют в HCl и из р-ра осаждают хромат Ba при pH 7. Добавка Fe, образующего гидроокись, облегчает осаждение. Осадок промывают и растворяют в HCl. Действием H_2SO_4 осаждают сульфат Ba, который промывают и прокаливают с карбонатами щел. металлов, промывают водой и растворяют в HCl. Для удаления следов Fe его осаждают аммиаком. Ba и Ra осаждают добавлением $(NH_4)_2CO_3$, промывают и растворяют в HCl. Выход Ra $\sim 70\%$. Из 1 *кг* туфа было получено 2 стандартных р-ра, содержащих по $4 \cdot 10^{-12}$ *г* Ra каждый. В. Левин

45856. UF_6 и отделение U^{235}. Кигоэ Куникико, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 9, 780—782 (японск.)

45857. Простой метод перекристаллизации $BaS^{35}O_4$. Котти, Уэйнстейн (A simple method for the recrystallization of $BaS^{35}O_4$. Cotty Val F., Weinstein Leonard H.), Contribs Boyce Thompson Inst., 1957, 19, № 2, 225—226 (англ.)

Для очистки от радиоактивных загрязнений 100 *мг* $BaS^{35}O_4$ обрабатывают 5 *мл* р-ра двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) в 7,4 н. NH_4OH, разбавляют водой до 100 *мл* и доводят pH до значения $\geqslant 10$. Нагревают при 80° 15—30 мин. и прозрачный р-р фильтруют. Подкисляют 2 н. HCl до pH 6—7 и добавляют 7,5 *мл* 10%-ного р-ра $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. При этом $BaSO_4$ вновь выпадает в осадок (радиоактивные

загрязнения остаются в р-ре). Добавка Ni делается, чтобы связать I в комплекс и воспрепятствовать ее переходу в осадок. Для нанесения осадка на счетные тарелочки его предварительно растворяют в таком же р-ре. В. Левин

45858. **Методы определения микроколичеств радиоактивного стронция. Орлова Е. И.,** Тр. Всес. конференции по мед. радиол. Вопр. гигиены и дозиметрии. М., Медгиз, 1957, 190—196

Исследовано соосаждение Sr^{90} в конц-иях 10^{-6}—10^{-11} *кюри/л* с карбонатом Ca; изучалось влияние конц-ий Ca и Sr и осадителя (соды). Показано, что при определенных условиях до 90% Sr^{90} соосаждается с $CaCO_3$; Cs при этом не соосаждается. Разработана методика определения 10^{-9}—10^{-11} *кюри/л* радиостронция в воде. К воде добавляют $CaCl_2$ из расчета 200 *мг* Ca на 1 *л* и 10%-ный р-р Na_2CO_3 в кол-ве 530 *мг/л*. Через 1—2 часа р-р декантируют и осадок растворяют в HNO_3. Активность полученного р-ра измеряют полевым радиометром. Проверка метода в полевых условиях дала результаты, близкие к получаемым непосредственным упариванием. Исследовано поглощение Sr^{90} катионитом СДВ-3 в зависимости от конц-ий Sr, а также Ca и других солей. Разработан метод концентрирования микроколичеств Sr^{90} на СДВ-3, применимый при содержании < 200—350 *мг/л* солей. В. Левин

45859. **Быстрый анализ γ-излучателей с помощью сцинтилляционного γ-спектрометра. I. Количественный анализ смеси Cs^{134}-Cs^{137}. Аоки, Куросава, Ядзима** (Rapid analysis of gamma-emitters using gamma-ray scintillation spectrometer. I. Quantitative analysis of $^{134}Cs-^{137}Cs$ mixture. **Aoki Fumio, Kurosawa Toshio, Yajima Seishi**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 583—585 (англ.)

γ-Спектры Cs^{134} и Cs^{137}, снятые порознь с помощью сцинтилляционного γ-спектрометра с кристаллом NaJ(Tl) при ширине канала 0,02 *Мэв*, имеют в случае Cs^{134} 2 пика, отвечающие главным энергиям γ-лучей 0,57 и 0,79 *Мэв*, а в случае Cs^{137} — один пик, отвечающий энергии 0,66 *Мэв*. γ-спектр смесей $Cs^{134} + Cs^{137}$ имеет тоже 2 пика, из которых 1-й пик представляет собой наложение друг на друга пиков Cs^{134} (0,57 *Мэв*) и Cs^{137} (0,66 *Мэв*), а 2-й — неизмененный пик Cs^{134} (0,79 *Мэв*). Измерив на диаграмме площади последних пиков и зная зависимость между величиной площади составного пика и соотношением активностей Cs^{134} и Cs^{137} в смеси, которое определяют заранее при калибровке аппаратуры по смесям $Cs^{134} + Cs^{137}$ известного состава, вычисляют колич. состав неизвестной смеси. А. Горюнов

45860. **Ионизация газов атомами отдачи. Стоун, Кокран** (Ionization of gases by recoil atoms. **Stone W. G., Cochran L. W.**), Phys. Rev., 1957, 107, № 3, 702—704 (англ.)

Для различных газов определена средняя энергия, затрачиваемая на образование пары ионов атомами отдачи при α-распаде ThC(Bi^{212}) и ThC′(Po^{212}). Измерения проводились с помощью параллельно расположенных трех пропорциональных счетчиков. В средний счетчик помещался препарат ThB, в боковые счетчики могли попадать только α-частицы, которые проходили через определенным образом расположенные коллиматорные щели. Включение по схеме совпадений позволяло провести калибровку по импульсам, вызываемым α-частицами при прохождении ими первых 25,4 *мм* пути в среднем счетчике, и отличить эти импульсы от полных треков атомов отдачи. Давление газа менялось от 10 до 100 *мм* рт. ст. Получены следующие значения для энергии, затраченной на образование пары ионов для ThC и ThC′, соответственно (в *эв*): CO_2 102, 99; C_3H_6 99, 92; C_2H_4 104, 90; He 60, 55; H_2 81, 68; CH_4 111, 96. Точность результатов ± 5%. И. Звара

45861. **Метод определения соотношения изотопов Th^{232} и Th^{230} в минералах. Рона** (A method to determine the isotopic ratio of thorium^{232} to thorium^{230} in minerals. **Rona Elizabeth**), Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, 38, № 5, 754—759 (англ.)

Для определения отношения Th^{232} к Th^{230} в U-минералах Th выделяют из минерала и отделяют от U хроматографич. методом на дауэкс-1 с последующей экстракцией Th 0,1 *M* бензольным р-ром теноилтрифторацетона. Кол-во Th^{232} определяют по β-активности Th^{233} после облучения образца Th потоком медленных нейтронов, а Th^{230} — по естественной α-активности. Для определения соотношения Th^{232}/Th^{230} сравнивают отношение активностей β/α в исследуемом образце и в стандартном с известным отношением Th^{232}/Th^{230}. Предел чувствительности метода соответствует $1{,}64 \cdot 10^{-9}$ *г* Th^{232}. Э. Чудинов

45862. **Приготовление изотопных мишеней в электромагнитном сепараторе. Гусева М. И.,** Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 5, 112—113

Предложена методика приготовления изотопных мишеней в электромагнитном сепараторе 180°-типа (средний радиус траектории ионов 55,5 *см*, межполюсное расстояние 35 *см*). Изотопный ионный пучок с энергией 20—25 *кэв*, полученный ионизацией паров Si в дуговом разряде, направлялся на Cu-мишень диам. 16 *мм*, толщиной 2 *мм*, охлаждаемую водой. Для Si^{28}, Si^{29} и Si^{30} ионные токи соответственно составляли 150, 10 и 10—20 *μа*, время облучения варьировалось от нескольких минут для Si^{28} до нескольких часов для Si^{29} и Si^{30}. Полученные мишени с конц-ией 5—300 *μг/см²* использованы для изучения р-ции (*p*, γ); они оказались стойкими под пучком протонов с энергией ~ 2 *Мэв*. В. Любимов

45863. **Радиационное разрушение химических реагентов, применяемых в радиохимических технологических процессах. Кейтерс** (Radiation damage to radiochemical processing reagents. **Cathers G. I.**), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 3, 1, 68—78 (англ.)

Катионит дауэкс-50 под действием γ-лучей Co^{60} теряет 15—35% емкости на 1 *вт-ч* энергии, поглощенной на 1 *г* сухой смолы. Анионит дауэкс-1 теряет 40% емкости при поглощении 1 *вт-ч/г*. Сульфофенольный катионит дауэкс-30 теряет лишь ~ 1% емкости на 1 *вт-ч/г*. При облучении трибутилфосфата происходит гидролиз р-рителя, образование перекисей и ненасыщ. соединений, газовыделение. При облучении дозой 0,5 *вт-ч/л* и выше происходит прогрессирующее с увеличением дозы ухудшение очистки от продуктов деления (особенно от Ru) вследствие образования при гидролизе моно- и дибутилфосфатов; по той же причине возрастают потери Pu и U в р-рителе. При дозе ⩾ 10 *вт-ч/л* процесс очистки тория полностью нарушается в результате стойкого эмульгирования. При облучении этилендиаминтетрауксусной к-ты сильное разрушение комплексообразователя наступает при дозе > 0,1 *вт-ч/мл* р-ра. В. Левин

45864. **Кинетика изотермического отжига радиационных повреждений при реакции Сциларда — Чалмерса в комплексах кобальта. Часть I. Ацетилацетонат кобальта (3+). Раздел 1. Натх, Венкатесварлу, Шанкар** (Kinetics of isothermal annealing of radiation damage in Szilard — Chalmers reaction with cobalt complexes. Part I. Tris-acetylacetone cobalt (III).— Section 1. **Nath Amar, Venkateswarlu K. S., Shankar Jagdish**), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 1, 29—52 (англ.)

Порошкообразный ацетилацетонат Co(3+) (I), об-

лученный в реакторе общим интегральным потоком $2 \cdot 10^{16}$ *нейтрон/см²* при γ-дозе в 10^6 рентген, выдерживался 2 года после облучения при комнатной т-ре. Навеску I растворяли в бензоле (II) и р-р встряхивали с водн. р-ром, содержащим 3% двунатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты, 1% тартрата калия-натрия и сульфат Co(2+) (III). Измерением активности органич. и неорганич. фракций определяли удерживание R — ту часть атомов, подвергшихся ядерному превращению, которая осталась в своей первоначальной мол. форме или снова превратилась в нее. Аналогичные результаты получены и при экстракции водн. р-ром, содержащим только III, но при более длительном встряхивании. В-ва, остающиеся в бензольном р-ре, должны быть идентичными или близкими по составу с I. Показано, что метастабильная форма (МФ), ответственная за явления отжига, разрушается при растворении I в II. Определялось R для исходного I и его изменение при нагревании облученного I. При нагревании при одной постоянной т-ре R возрастает и достигает определенного для каждой т-ры предельного значения R_∞, причем нарастание R подчиняется кинетич. ур-нию 1-го порядка. R_∞ тем выше, чем выше т-ра нагрева. График зависимости lg$k$ от $1/T$ (k — константа скорости) сильно искривлен. Когда нагрев проводился в несколько стадий с возрастающей т-рой, то R_∞ в последней стадии, как правило, меньше R для одностадийного нагрева при этой т-ре. Авторы пришли к следующим выводам. Р-ция, приводящая при изотермич. отжиге к превращению МФ в I, не простая мономолекулярная, а протекает в несколько стадий, которые взаимодействуют с параллельными процессами, направленными против увеличения R. Протекают 2 таких процесса. Одним из них является «замораживание» МФ, так что только при дальнейшем повышении т-ры она может участвовать в р-ции отжига. Другой процесс может состоять в необратимом превращении МФ в Co(2+). Этими процессами объясняется изменение кажущейся энергии активации для р-ции отжига с т-рой. Авторы полагают, что результаты исследования указывают на конфигурационную или электронную природу радиационных повреждений. И. Звара

45865. **Анализ материалов, содержащих актиний, при помощи франция. Пере** (Dosage de substances actinifères au moyen du francium. Perey Marguerite), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 15, 953—956 (франц.)

45866. **Литий в ядерной технике. Клемм** (Lithium in der Kerntechnik. Klemm A.), Angew. Chem., 1958, 70, № 1, 21—24, III (нем.; рез. англ., франц.)
Обзор методов применения изотопов Li^6 и Li^7 в различных областях ядерной техники. Библ. 8 назв.
В. Любимов

45867. **Изучение диффузии ионов хлора в прилегающих к поверхности слоях хлористого натрия методом изотопного обмена. Гаррисон, Моррисон, Роз** (An investigation of chloride ion diffusion in subsurface layers of sodium chloride by an isotopic exchange technique. Harrison L. G., Morrison J. A., Rose G. S.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1314—1318 (англ.)
Испарением в токе N_2 и электростатич. осаждением получены частицы NaCl со средним размером 0,05—0,20 μ и суммарной уд. поверхностью, определенной по БЭТ, 20—40 *м²/г*. Электронномикроскопич. и рентгенографич. исследования показывают, что частицы представляют собой хорошо сформировавшиеся кубики с правильной решеткой без крупных дефектов. С применением Cl^{36} изучен изотопный обмен между кристаллами и атмосферой Cl_2 или HCl. Показано, что при 25° происходит в основном обмен атомов из поверхностного слоя; конц-ия Cl^{36} в газовой фазе C растет со временем t по закону $C = C_\infty[1 - \exp(-kt)]$, где C_∞ — равновесное значение C. При повышении т-ры до 80° начинается диффузия Cl^- из 2-го от поверхности слоя, при 180—253° — из 3-го слоя, при 220—280° — из 4—6-го слоев. Значения коэф. диффузии определяются ф-лой $D = D_0\exp(-E/RT)$, где $D_0 \approx$ $\approx 10^{-7}$—10^{-11} *см²/сек*, соответствующие энергии активации E для 2-го, 3-го и 4-го слоев равны 18, 20—24 и 26 *ккал/моль*. При 300—500° идет диффузия Cl^- во всем объеме, кристалла NaCl, $D_0 \approx 0{,}1$ *см²/сек*, E 39 *ккал/моль*. И. Слоним

45868. **Рефераты докладов, представленных на Международную конференцию по применению радиоизотопов в научных исследованиях.**— (Abstracts of papers presented an International Conference on Radioisotopes in Scientific Research.—), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **2**, № 3-4, 179—264 (англ.)
Краткое содержание 223 докладов.

45869. **Избранные материалы по применению изотопов и излучений. Миллетт** (A selected reading list on uses of isotopes and applied radiation. Millett R. J.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **2**, № 3-4, 287—294 (англ.)
Библиография книг и обзорных статей по общим вопросам получения и использования изотопов, в частности их применения в биологии и биохимии, химии, технике, медицине и металлургии. В. Левин

См. также: Получение 46146, 46198. Ядерные св-ва 45590, 45592—45594, 45596. Введение в молекулу 46863—46866. Изотопные эффекты 45756, 45996, 46595. Изотопный обмен 45997. Измерение активности 46523, 47082. Приборы с радиоактивными датчиками 46512, 47069. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 46033—46035, 46096, 46325, 46587, 46597, 48056; строения хим. соединений 47492, 47557, 47856; в физ.-хим. исследованиях 45944, 46047, 46089, 46097, 46237, 48692; в биохимии H^3 17463Бх; C^{13} 18323Бх, C^{14} 17471Бх, 17639Бх, 18213Бх, 18218Бх, 18262Бх, 18263Бх, 18282Бх, 18293Бх, 18299Бх, 18313Бх, 18341Бх, 18358Бх, 18418Бх, 18424Бх, 18448Бх, 18578Бх, P^{32} 17915Бх, 18196Бх, 18303Бх, 18333Бх, 18361Бх, 18604Бх, S^{35} 17472Бх, 17849Бх, 17866Бх, 18229Бх, 18241Бх, 18302Бх, 18332Бх; Ca^{45} 18193Бх, 18332Бх, 18700Бх; Fe^{59} 18287Бх; Se^{72} 17866Бх; Br^{82} 17777Бх; Sr^{90} 18189Бх; Y^{191} 18332Бх; J^{131} 17471Бх; 17769Бх, 17777Бх, 17778Бх, 17820Бх, 18021Бх, 18281Бх, 18339Бх, 18398Бх — 18400Бх, 18402Бх, 18460Бх, 18541Бх, 18601Бх, 18605Бх, 18606Бх, 18634Бх; Ra^{226} 18193Бх; общие вопросы 17507Бх, 17779Бх, 18022Бх; в аналитич. химии 46354, 46355, 46369, 46372. Хим. технол. вопросы ядерной техники 47306, 47310. Изотопы в геохимии 46254—46257. Защита от излучений 47252, 47253, 47255, 47257, 47258. Др. вопр.: оксалатные комплексные соединения Pu(3+) 46236

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редакторы *Д. Л. Агеева, В. А. Соколов*

45870. **О центрифугировании (второе и третье сообщения). Версхаффелт** (Sur la centrifugation (deuxième et troisième communication). Verschaffelt J. E.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1955, **41**, № 9, 884—909; 910—916 (франц.)
II. Автор продолжает (сообщение 1, РЖХим, 1956, 42567) изложение проблемы центрифугирования смеси жидкостей. Выведены ур-ния движения смеси в по-

движной (вращающаяся центрифуга) и неподвижной системах отсчета (пунктах наблюдения).

III. Результаты, изложенные выше, дополняются спец. исследованием случая, когда каналы центрифуги имеют форму сравнительно тонкой трубки, изогнутой по дуге окружности. И. Волк

45871. **Температурно-зависимые уравнения состояния твердых тел. Гилварри** (Temperature-dependent equations of state of solids. Gilvarry J. J.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 11, 1253—1261 (англ.)

Рассмотрено изотермич. ур-ние состояния твердого тела, которое включает в себя как частные случаи ур-ния Бирча, Мурнагана, Бардина и др. Ур-ние обобщено на любые т-ры заменой постоянных, входящих в ур-ния, на параметры, зависящие от времени, функциональная форма которых определяется из рассмотрения термодинамич. соотношений. Исследованы тепловые свойства твердого тела, вытекающие из такого ур-ния состояния. Показано, что обобщенное ур-ние согласуется с соотношением Ми-Грюнейзена для теплового давления решетки, причем при обобщении соответствующие параметры Грюнейзена только слегка становятся зависящими от т-ры. Форма обобщенного ур-ния показывает при низких т-рах явную зависимость от объема и т-ры в случае твердых тел, уд. теплоемкость которых подчиняется закону Дебая. Сравнение с эксперим. данными Свенсона по объему и давлению в случае Na при низких т-рах показывает хорошее согласие обобщенного ур-ния с экспериментом. Резюме автора

45872. **Разложение в ряд функций распределения многокомпонентных жидких систем. Мирон** (Series expansion of distribution functions in multicomponent fluid systems. Meeron Emmanuel), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1238—1246 (англ.)

Ур-ния Кирквуда — Зальцбурга для функций распределения (РЖХим, 1955, 3470, 3473) обобщены на случай многокомпонентных систем. Функции распределения разложены в ряд по степеням плотности; выведены рекуррентные соотношения для коэф. ряда. Эти рекуррентные соотношения позволяют ввести представление об обобщенных неприводимых интегралах, так что предлагаемая теория является обобщением теории Майера (Mayer J. E., Montroll E., J. Chem. Phys., 1941, 9, 2). Выведено соответствующее разложение среднего потенциала сил, действующих на некоторую совокупность частиц; на основе этого разложения выводятся, как показано, полученные ранее результаты (Fuchs K., Proc. Roy. Soc., 1942, **A179**, 408). Теория может быть применена к расчету свойств р-ров, в частности, проводимости и вязкости ионных р-ров, к оценке роли дефектов в кристаллах и к теории рассеяния рентгеновских лучей р-рами. Относительно математического аппарата теории см. (Thiele T. N., Ann. Math. Statistics, 1931, **2**, 165. Kenndall M. G., The Advanced Theory of Statistics, Griffin and company, London, 1948). А. Алмазов

45873. **Новые периодические функции. IV. Периодичность атомных теплоемкостей переходных металлов. Лакатош, Кирай, Байер** (Új periodikus függvények. IV. Az átmeneti fémek atomhőinek periodicitása. Lakatos Béla, Király Dezső, Bayer Jonő), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 4-5, 124—132 (венг.; рез. англ.)

Из теплоемкости, экспериментально измеренной при низкой т-ре, можно вычислить характеристич. т-ру Дебая $\Theta_D \cdot \Theta^2{}_D A$, пропорциональная энергия связи решетки переходных металлов, обнаруживает периодичность свойств. Изменения контракций дают возможность интерпретировать изменения силы связи в пределах группы, различные отклонения от правила линейности и изменения в пределах периодов. Силовая константа валентной связи, характеризующая прочность связи, и $\Theta^2{}_D A$, пропорциональная ей, для переходных металлов связаны соотношением $\chi = 4\pi^2(k^2/h^2)\Theta^2{}_D \cdot \; A = 4\pi^2(k^2/h^2)5100^2 z^*/d^3 = C' \cdot z^*/d^3$, с помощью которого вычислены атомная теплоемкость и характеристич. т-ра технеция, ранее неизвестная ($\Theta_D = 315$). Часть III см. РЖХим, 1958, 42487. Библ. 144 назв. А. Золотаревский

45874. **Теплоемкость диборида титана от 30 до 700°. Уокер, Юинг, Миллер** (Heat capacity of titanium diboride from 30 to 700°. Walker B. E., Ewing C. T., Miller R. R.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1682—1683 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1957, 37090) измерена энтальпия TiB_2, хорошо совпадающая с рассчитанной по литературным данным (Kelley K. K., Bureau of Mines Bulletin 476, 1949) для Ti и B. В интервале 30—700°: $H_t - H_{30} = 0,302t - 102,25 \lg(t + 273,16) + 40,19$ ($\pm 0,5\%$), $C_p = 0,302 - 44,40/(t + 273,16)$ ($\pm 1,0\%$). Л. Антишин

45875. **Теплоемкости магния и кадмия в интервале от 20 до 270°. Саба, Стерретт, Крейг, Уоллес** (The heat capacities of magnesium and cadmium between 20 and 270°. Saba W. G., Sterrett K. F., Craig R. S., Wallace W. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3637—3638 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1958, 10527) со средней точностью 0,1—0,2% измерена C_p Mg и Cd от 20 до 270°. Отмечен крутой подъем кривой C_p у Cd выше 500°, связанный с предплавлением Cd. Л. Резницкий

45876. **Теплоемкость Cu_3Au при температурах ниже 4,2° К. Рейн** (Heat capacity of Cu_3Au below 4.2° K. Rayne John A.), Phys. Rev., 1957, **108**, № 3, 649—651 (англ.)

В интервале т-р от 1,5—1,6 до 4,2° К измерена теплоемкость *c* неупорядоченного (НУ) и упорядоченного (У) Cu_3Au. Образец был изготовлен индукционной плавкой соответствующих кол-в Cu и Au высокой степени чистоты в графитовом титле. Для получения НУ состояния образец был закален в воду от 800°. Рентгенограмма показала полное отсутствие линий подрешеток. После измерений *c* образец подвергался спец. термообработке с целью получения У состояния. Рентгенографич. исследование обнаружило четкие подрешеточные линии; из анализа интенсивностей было оценено значение параметра дальнего порядка $S \sim 1$. Измерения *c* в обоих состояниях дали зависимость вида $c = \gamma T + A(T/\Theta)^3$. Для НУ и У Cu_3Au $\gamma = 0,66 \pm 0,02$ и $0,69 \pm 0,02$ *мдж · моль⁻¹ · град⁻²*, $\Theta = 278 \pm 2$ и $285 \pm 2°$ К соответственно. Автор предлагает кривую распределения плотности электронных уровней энергии в У Cu_3Au. Эта кривая не противоречит результатам магнитных и гальваномагнитных исследований и, в отличие от аналогичной модели Муто (Muto T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 1938, **34**, 377), дает значение γ, превышающее, в соответствии с экспериментом, значение γ для случая свободных электронов. Значение Θ и его изменение при переходе от НУ к У Cu_3Au согласуются с данными, полученными на основе исследования упругих констант Cu_3Au при комнатной т-ре (Siegel S., Phys. Rev., 1940, **57**, 537). Р. Ченцов

45877. **Соотношения между энтропией плавления и кристаллической структурой (сульфаты щелочных металлов). Пти, Бурланж** (Relations entre l'entropie de fusion et la structure cristalline (sulfates alcalins). Petit Georges, Bourlange Christiane), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 21, 1788—1789 (франц.)

Теплоты плавления сульфатов Li, Na, K и Cs опре-

делены из криометрич. измерений, причем в качестве растворенных в-в применялись соединения, не образующие смешанных кристаллов с расплавленными сульфатами: фториды и для $Na_2SO_4 - Cs_2SO_4$. Найдены следующие значения теплоты и энтропии плавления: ΔH (*ккал/моль*); ΔS (энтр. ед.): Li 2,373; 2,1; Na 5,017; 4,2; K 8,320; 4,0; Cs 9,577; 5,0. Энтропийный критерий (Darmois-Sutra, m-me, C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 1027) для сульфатов изменяется параллельно с изменением ионного радиуса металлов. Б. Анваер

45878. **Калориметрические исследования превращения в $NaNO_3$ и процесса его плавления. Мустайоки** (Kalorimetrische Untersuchungen mit Bezug auf die Umwandlung in $NaNO_3$ und dessen Schmelzvorgang. Mustajoki Arvo. Suomalais. tiedeakat. toimituks. Sar. A—VI, № 5, 17 S., ill.) (нем.)

В калориметре, описанном ранее (Ann. Acad. Scient. Fenn., 1951, A1, 98), измерена теплоемкость $NaNO_3$ в интервале т-р 60—350° с точностью 0,5% при нагревании образца и 0,7% при его охлаждении. Максимум, соответствующий λ-превращению, лежит при 276° на кривой $c_p = f(T)$, полученной нагревом образца. На кривой $c_p = f(T)$, полученной охлаждением образца, т-ре 276° соответствует начало крутого подъема кривой со стороны высоких т-р. Гистерезис при превращении отсутствует. Теплота и энтропия превращения и плавления составляют 944,0 *кал/моль*, 1,26 энтр. ед. и 3,49 *ккал/моль*, 6,03 энтр. ед. (т. пл. 306,2°) соответственно. Вычислены и табулированы энтальпии и энтропии в интервале т-р 298,16—600° К (шаг 20°). Ю. Кесслер

45879. **Теплоемкость нитрата цезия в температурном интервале 50—450°, теплота его превращения и плавления. Мустайоки** (Die spezifische Wärme des Cäsiumnitrats im Temperaturintervall 50...450° C sowie dessen Umwandlungs- und Schmelzwärme. Mustajoki Arvo. Suomalais. tiedeakat. toimituks. Sar. A-VI, № 7, 12 S., ill.) (нем.)

Методом, описанным ранее (см. пред. реф.), измерена теплоемкость $CsNO_3$ в интервале т-р 50—450°. Точность ±0,5%. Опытные данные описываются эмпирич. ур-нием $c_p = 0{,}1106 + 2{,}865 \cdot 10^{-4}t \pm 0{,}0008$ (50—151°), $c_p = 0{,}1386 + 1{,}675 \cdot 10^{-4}t \pm 0{,}001$ *кал/г град* (151—405°). Т-ра превращения 151,5°, теплота превращения 892 ± 8 *кал/моль*, т. пл. 405,5°, теплота плавления 3370 ± 30 *кал/моль*. Ю. Кесслер

45880. **Общая классификация и систематический ход решения уравнений химического равновесия. Маго-Кюврю** (Classification générale et résolution systématique des équilibres chimiques. Magot-Cuvru Pierre), Matér. et techn. engins-fusées et aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 23—35 (франц.)

Общая теория решения ур-ний хим. равновесия рассматривается на основе общих законов равновесия. В качестве примеров рассмотрены равновесия окисления и диссоциации NH_3, р-ции $H_2 + O_2$, горения $C_xH_yO_z$ в O_2, р-ции C_2H_6O и N_2H_4 с «пернитролем» ($HNO_3 + N_2O_5$). При рациональном выборе некоторых основных ур-ний математич. решение всегда сводится к одному из четырех способов. Б. Анваер

45881. **Термодинамика редких металлов. VII. Равновесие вольфрамата никеля с водородом. Резухина Т. Н., Лугачева Г. М., Симанов Ю. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 10, 2206-2212 (рез. англ.)

Равновесие $NiWO_4 + H_2$ изучалось циркуляционным методом при 806—994°; фазовый состав продуктов частичного и полного восстановления определялся рентгенографически. Аппаратура и методика работы описаны ранее (Резухина Т. Н., Герасимов Я. И., Симанов Ю. П., Вестн. Моск. ун-та, 1949, № 6, 103). Восстановление идет в 3 стадии: на 1-й образуются Ni и $WO_{2,72}$; равновесие на 2-й стадии отвечает восстановлению $WO_{2,72}$ до WO_2; конечными твердыми продуктами восстановления являются интерметаллич. соединение Ni_4W и W. Комбинированием констант равновесия, отвечающих всем трем стадиям, получена зависимость для $\lg K_p = \lg(P^4_{H_2O}/P^4_{H_2})$ для р-ции полного восстановления $NiWO_4$ водородом: $\lg K_p = -8536{,}48/T + 7{,}6789$. Комбинированием этого ур-ния с ур-нием Чипмена для изобарного потенциала р-ции образования водяного пара получено ур-ние для ΔZ^0_g р-ции диссоциации $NiWO_4 \rightleftarrows {}^1/_4Ni_4W + {}^3/_4W + 2O_2$, ΔZ^0_g *кал* = $= 276060 - 8{,}024\, T \lg T + 0{,}0003\, T^2 - 1632000/T - 62{,}363\, T$. Пред. сообщение см. РЖХим, 1958, 7119. Т. Резухина

45882. **Термо- и рентгенографическое исследование восстановления MoO_3, окисления и азотирования Mo. Хегедюш, Шашвари, Нёйгебауэр** (Thermo- und röntgenanalytischer Beitrag zur Reduktion des Molybdäntrioxyds und zur Oxydation bzw. Nitrierung des Molybdäns. Hegedüs A. J., Sasvári K., Neugebauer J.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **293**, № 1-2, 56—83 (нем.)

Получены кривые вес — т-ра ($G - T$) восстановления MoO_3 и $7MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 4H_2O$ в сухом и влажном H_2 и H_2 с 70 об.% N_2 (30% *F*-газ), $MoO_{2,89}$, $MoO_{2,75}$ и MoO_2 в сухом и влажном H_2. Получены также кривые $G - T$ для окисления Mo в 97 об.% N_2, содержащем O_2, и 97 об.% Ar, содержащем H_2O, и для р-ции MoO_3 с *F*-газом и с NH_3. Исследовано влияние посторонних примесей на кинетику восстановления MoO_3 и на образование нитридов. По силе каталитич. воздействия на р-цию восстановления $MoO_3 \rightarrow MoO_2$ элементы располагаются в порядке Pd, Pt, Au, Cr, Ag, P, Ta и Ni. Гораздо слабее сказывается влияние посторонних примесей на 2-ю ступень восстановления $MoO_2 \rightarrow Mo$. Образование нитридов при восстановлении 30% *F*-газом наблюдается при использовании катализаторов Au, Ce, Th, P, As, Cr, Ni, Pd и Pt. Исследовано влияние различных газовых смесей на разложение молибдата аммония; конечные и промежуточные продукты исследовались рентгенографически. Библ. 75 назв. И. Васильева

45883. **Термохимическое восстановление бария из его окиси различными активаторами. Ведула Ю. С., Гаврилюк В. М.**, Радиотехн. и электроника, 1957, **2**, № 12, 1519—1524

Изучена температурная зависимость давления насыщ. пара Ba над BaO (продукта разложения $BaCO_3$) с присадками Mo, W, Si, Ta, Ti методом измерения уменьшения работы выхода (φ) W при адсорбции на нем атомов Ba. Опыты производились в эксперим. лампе, давление в которой во время опыта не превышало $(3-5) \cdot 10^{-8}$ *мм* рт. ст. Исследуемая р-ция шла в Mo-контейнере. Измерение φ W-ленты определялось по сдвигу вольтамперных характеристик при помощи электронной пушки. Чувствительность этого метода определения скорости испарения составляла не менее 10^{-9} *г*. Измерения т-ры производились пирометрированием отверстия контейнера — «черного тела». Полученные результаты показали, что при т-ре активирования пористых металлопленочных катодов (1600° К) наименьшим восстанавливающим действием обладает Mo, затем Si, W и Ta. При рабочей т-ре этих катодов 1300° К) они располагаются в порядке: Mo, W, Si, Ta, Ti. И. Васильева

45884. **Термодинамические свойства чистых углеводородов и их смесей. Часть I. Скрытые теплоты испарения чистых углеводородов. Хобсон, Уибер** (Thermodynamic properties of pure and mixed hydrocarbons. Part I. Latent heats of vaporization for pure hydrocarbons. Hobson Merk, Weber James H.), Petrol. Process., 1957, **12**, № 8, 43—47 (англ.)

Рассмотрены описанные в литературе способы вычисления скрытой теплоты испарения (ΔH(исп.)), основанные на ур-нии Клаузиуса — Клапейрона. Для расчета ΔH(исп.) чистых в-в предложено ур-ние $\Delta H(\text{исп.}) = [T(\text{кр.})T/(T(\text{кр.}) - T)]\Phi(P_r)$ (1), где P_r — приведенное давление. $\Phi(P_r) = -R(\ln P_r)$ (Z(газ) — Z(жидк.)) табулирована для P_r в интервале 0,01—1,00; Z — фактор сжимаемости. Средняя ошибка расчета ΔH(исп.) по ур-нию (1) $\sim 3{,}5\%$, т. е. меньше, чем по ур-ниям, предложенным ранее. В. Колесов

45885. Температура равновесия адиабатически изолированной системы из углерода, кислорода, воды и азота. Генслен (Temperaturas de equilibrio del sistema adiabatico carbono-oxigeno-agua-nitrogeno. Gaensslen Hans), An. Real soc. esp. fis. y quim., 1957, B53, № 11, 731—733 (исп., рез. англ.)

Рассчитана конечная т-ра смеси C, O_2, H_2O (пар) и N_2, если в ней адиабатически достигается хим. равновесие. Эта т-ра зависит от начальной т-ры смеси, от относительных кол-в реагирующих в-в и избытка пара. Резюме автора

45886. I. Термическая диссоциация сульфата аммония. Розенкноп З. П., Седов Н. В., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2543—2552

Экспериментально определены парц. давления NH_3 над $(NH_4)_2SO_4$ и продуктами его термич. диссоциации при 255° для различных стадий отгонки как без добавок, так и с добавкой Al_2O_3 и содержащих его в-в. Результаты табулированы и представлены графически. Определены константы интегрирования в ур-нии Нернста и сделан термодинамич. расчет K_p для т-р 205—300° при 20—100% содержании $(NH_4)_2SO_4$ в продуктах диссоциации. Рассчитанные значения K_p хорошо согласуются с эксперим. данными авторов и полученными А. С. Ленским (Розенкноп З. П. Извлечение двуокиси серы из газов. Госхимиздат, 1952). Объяснено расхождение эксперим. значений K_p с расчетными данными Келли и др. (Kelley K. K. и др., U. S. Bureau of Mines, 1946, 688). Г. Бабкин

45887. Активность в однокомпонентных системах. I, II. Соргато (Attività nei sistemi ad un solo componete. Nota I, II. Sorgato Ippolito), Chimica e industria, 1954, 36, № 3, 171—176; 1956, 38, № 1, 14—19 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

I. Исходя из абс. активности, автор получил выражения для относительной активности и фугитивности. С помощью коэф. активности исследован переход от реального газа к состоянию идеального газа. Обсужден вопрос о внутреннем равновесии фаз и состояниях мол. агрегации.

II. Продолжено изучение внутренних равновесий и активности. Показано, как из энергетич. величин определяется мол. взаимодействие. Используя константы хим. р-ций, автор исследовал смысл коэф. активности и дал определение нового состояния — состояния наибольшей активности, характеризуемого тем, что $H_{\text{ид}} - H = RT^2(\partial \ln \gamma/\partial T)_p = 0$.

Резюме автора

45888. Состояние максимальной активности азота. Соргато (Lo stato di massima attività — Riferimento all'azoto. Sorgato Ippolito), Chimica e industria, 1956, 38, № 3, 173—182 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Ранее (см. пред. реф.) было выведено определение состояния максим. активности газов. Рассматривается состояние максим. активности для N_2. Приведена диаграмма состояния. Зависимость p_2 от T_2 для состояния максим. активности (p_2 и T_2 — приведенные давление и т-ра) является прямой, на которую укладываются точки для различных газов (Ar, CO, N_2). Универсальный характер этой функции может быть использован для определения указанного состояния с помощью мол. взаимодействий. Для этой цели использованы мол. параметры ван-дер-ваальсова газа. Резюме автора

45889. Теплота гидратации ионов. Гото, Мацуда (Goto Masaru, Matsuda Shunji), Кобуцугаку дзасси, J. Mineral. Soc. Japan, 1957, 3, № 3, 218—227 (японск.)

Определены теплоты гидратации ионов по ф-ле: $Uh(M^+ + X^-) = U_0 + \Delta H + H_s$, где $Uh(M^+ + X^-)$ — кол-во тепла, выделяющегося при разбавлении 1 *г-иона* (аниона и катиона) в достаточно большом кол-ве воды. U_0 — энергия кристаллич. решетки, ΔH — энтальпия кристалла при 298° К, H_s — теплота растворения кристалла в бесконечно большом кол-ве воды. Расхождение между теоретич. и эксперим. величинами $\pm$ 1,9 *ккал/моль*. Такое хорошее совпадение подтверждает ранее высказанную атором (Гото) теорию: для солей одноосновной к-ты растворимость тем больше, чем больше разность теплот гидратации анионов и катионов, входящих в структуру данной соли. Ли Мен-юн

45890. Теплота растворения метабората натрия при 0°. Греньер, Уайт (The heat of solution of sodium metaborate at 0°. Grenier George, White David), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1681—1682 (англ.)

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1957, 47325) измерены теплоты растворения $Na_2O \cdot B_2O_3$ (тв.) и B_2O_3 (тв.) в 2,005 н. HNO_3. На основании полученных данных высчитаны теплоты образования боратов при 25°: $Na_2O \cdot B_2O_3$ — 471,8 $\pm$ 2,8 *ккал/моль*, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ —786,4 *ккал/моль*, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ —1101,4 *ккал/моль*, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$, —1413,2 *ккал/моль*. Результаты не подтверждаются литературными данными, но сходятся с ранее опубликованными (РЖХим, 1955, 14500). Л. Антипин

45891. Теплота окисления As_2O_3 до As_2O_5 в водном растворе. Бьеллеруп, Суннер, Вадсё (The heat of oxidation of arsenious oxide to arsenic oxide in aqueous solution. Bjellerup Lars, Sunner Stig, Wadsö Ingemar), Acta chem., scand., 1957, 11, № 10, 1761—1765 (англ.)

Калориметрически определена теплота р-ции (в водн. 0,0625 *M* р-ре) As_2O_3 с жидким бромом при 25° и постоянном давлении в 1 *атм*. Эксперим. данные дают для р-ции $[As_2O_3 + 2H_2O)](aq) + 2Br_2$ (жидк.) $\rightarrow [As_2O_5 + 4HBr](aq)$ (1) значение $\Delta H_{25°} = -56{,}92 \pm 0{,}12$ *ккал/моль*. Комбинированием данных по теплотам образования HBr(aq) и H_2O с полученным значением ΔH для р-ции (1) получена теплота р-ции $As_2O_3(aq) + O_2(\text{газ}) \rightarrow As_2O_5(aq)$ $\Delta H_{25°} = -78{,}0 \pm 0{,}1$ *ккал/моль*. И. Васильева

45892. Теплота образования трибромида титана, определенная при восстановлении тетрабромида титана ртутью. Холл, Блокер (Heat of formation of titanium tetrabromide by the mercury reduction of titanium tetrabromide. Hall Elton H., Blocher John M., Jr), J. Electrochem. Soc., 1958, 105, № 1, 40—44 (англ.)

По равновесному давлению $TiBr_4$ (I) при 435—525° К вычислено изменение энтальпии (ΔH) для р-ции $^1/_2$ Hg_2Br_2(тв.) (II) + $TiBr_3$(тв.) (III) = I(газ) + Hg(жидк.) (IV); $\Delta H_{475} = 23{,}0 \pm 1{,}2$ *ккал/моль*. При 298,16° К $\Delta H = 24{,}16 \pm 1{,}2$ *ккал/моль* и $\Delta S = 44{,}7 \pm 1{,}6$ энтр. ед. С учетом взятых из литературы значений ΔH(обр.) I и II и $\Delta S_{298,16}$ I, II и IV вычислены для III при 298,16° К: ΔH^0(обр.) = —130,6 $\pm$ 1,2 *ккал/моль* и $S° = 43{,}4 \pm 1{,}6$ энтр. ед. В. Колесов

45893. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. I. Определение теплоты разложения стекловидного вещества, полученного из паров воды в электрическом разряде. Резницкий Л. А., Хомяков К. Г., Некрасов Л. И., Ско-

роходов И. И., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 87—92 (рез. англ.)

Калориметрически исследован процесс разложения стекловидного в-ва, полученного из паров воды в электрич. разряде. 1-й экзотермич. эффект начинается при —115° и связан с р-цией $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (1), $\Delta H = -78{,}8$ *ккал* на *моль* O_2 и процессом расстекловывания стекловидного продукта. Происходящее одновременно с р-цией (1) расстекловывание не позволило пока точно определить теплоту р-ции рекомбинации радикалов HO_2, и величина ΔH р-ции (1) несколько завышена. В интервале от —70 до —55° происходит плавление смеси в-в, оставшихся после рекомбинации радикалов, с эндотермич. эффектом 100 *кал/г* H_2O_2. Выше —55° эндотермич. эффект переходит в экзотермический, сопровождающийся выделением O_2 по р-ции $H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$, $\Delta H = -68$ *ккал/моль* O_2. Найденные тепловые эффекты согласуются с расчетами Охара по теплоте разложения высшей перекиси водорода H_2O_4 (Ohara E., J. Chem. Soc. Japan, 1940, 61, 569).

Л. Резницкий

45894. **Теплоты озонирования *цис*-и *транс*-изомеров органических соединений с двойной связью; применение к некоторым олефинам и к этиловым эфирам малеиновой и фумаровой кислот.** Бринер, Дальвиг (Chaleurs d'ozonation des isomérès cis et trans composés organiques à double liaison; application à quelques oléfines notamment au maleate et au fumarate d'éthyle. Briner E., Dallwigk E.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 7, 2466—2471 (франц.)

Если озониды двух стереоизомеров идентичны, то разность теплот сгорания изомеров равна разности теплот образования их озонидов. При озонировании соединений с двойной связью образуются более устойчивые *транс*-изомеры. На этом основании из теплоты образования озонида *транс*-стильбена вычислена теплота образования озонида *цис*-стильбена: 112,7 *ккал/моль* с точностью до 5%. Вычисленная аналогичным образом теплота образования озонида этилового эфира фумаровой к-ты совпадает с точностью до 5% с найденной ранее экспериментально (Briner E., Ryffel K., Nemitz S. de, Helv. chim acta, 1938, 21, 357) теплотой озонирования этилфумарата (115 *ккал/моль*).

Б. Анваер

45895. **Теплоты реакций органических галоидных соединений. VIII. Теплоты хлорирования перфторированных бутена-1, пентена-1 и изобутена.** Лачер, Кьянпур, Парк (Reaction heats of organic halogen compounds. VIII. The heats of chlorination of perfluorinated butene-1, pentene-1 and isobutene. Lacher J. R., Kianpour A., Park J. D.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 5, 584—586 (англ.)

Измерены теплоты хлорирования в газовой фазе перфторбутена-1 (I), перфторизобутена (II) и перфторпентена-1 (III). Измерения проводились в аппаратуре и по методикам, описанным ранее (сообщение VI, РЖХим, 1958, 10538). Описана методика приготовления катализатора ($FeCl_3$ на активированном угле). Измерены т-ры кипения при 760 *мм* рт. ст., плотности, показатели преломления и ИК-спектры продуктов р-ции. Теплоты р-ции хлорирования равны (в *ккал/моль*): ΔH (I) = —44,97 ± 0,31; ΔH (II) = —42,22 ± 0,51; ΔH (III) = —45,61 ± 0,40. Полученные данные сопоставлены с результатами, найденными для других простых перфторолефинов.

С. Бык

45896. **Кинетический эффект при определении теплот реакций дифференциальным термическим анализом.** Борхардт (Kinetic effects in determining heats of reaction by differential thermal analysis. Borchardt Hans J.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 827—828 (англ.)

Обработка данных, полученных динамич. газовым методом дифференциального термич. анализа по Стону (Stone R. L., J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35, 76) при определении теплоты р-ции разложения магнезита $MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$ (РЖХим, 1954, 50365) с помощью ур-ния Клаузиуса — Клапейрона. Были использованы некоторые ф-лы хим. кинетики для построения кривой $\ln p$(диф.-терм. ан.), как функции $(1/T)\cdot 10^3$; полученная кривая сравнивалась с кривой Стона (p(диф.-терм. ан.) — давление CO_2 в *мм* рт. ст.).

В. Аносов

45897. **Опыты по вакуумной дистилляции нежелезных металлов и их сплавов. Часть II.** Спендлав (Versuche über die Vakuumdestillation von Nichteisen-Metallen und-Legierungen. II. Teil. Versuche über die Vakuumdestillation von Zink. Spendlove Max J.), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 2—3, 36—44 (нем.)

Доклад на симпозиуме по вакуумной металлургии (октябрь, 1954, США) о работах автора и сотрудников. Часть I см. РЖХим, 1957, 71078.

Ю. Сапожников

45898. **Определение давления и плотности паров прямым взвешиванием камеры Кнудсена.** Маргрейв (Vapor pressures and vapor densities from direct weighings of Knudsen cells. Margrave John L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1412—1413 (англ.)

Предложена новая методика эффузионных измерений, которая дает возможность определять равновесное давление P в системе, если неизвестен мол. вес. паров. Методика измерений заключается во взвешивании на микровесах в вакууме эффузионной камеры и определении этим способом увеличения ее веса ΔW в момент эффузии, как было показано ранее (РЖХим, 1955, 23253) для камеры с идеально тонким отверстием $P = 2\Delta Wg/\pi r^2$ *дн/см*², где r — радиус отверстия, g — ускорение силы тяжести. По расчету автора микровесы с чувствительностью 1 *μг* позволят измерить $P \approx 10^{-7}$ *атм*, если площадь отверстия в камере $\sim 0{,}01$ *см*². В случае эффузии через отверстие конечной толщины L $P = 2\Delta Wg/f\pi r^2$, где поправка $1/f = 0{,}0147\ (L/r)^2 + 0{,}3490\ (L/r) + 0{,}9982$. Если, помимо взвешивания камеры, произвести еще обычные измерения скорости эффузии, то результаты измерений могут быть использованы как для определения давления пара, так и для определения его мол. веса и плотности.

Л. Белых

45899. **Теплота сублимации углерода и химическое равновесие между различными формами, включающими углерод.** Хирота, Кубата, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 2, 60—63 (японск.)

Рассмотрена зависимость между теплотой сублимации и энергией связи. Вычислена из рассмотрения равновесия р-ция $C + CO_2 = 2CO$ теплота сублимации, которая совпадает с опубликованным ранее значением (170,4 *кал*). (Brewer L., J. Chem. Phys., 1952, 20, 758).

Ли Мен-юн

45900. **Масс-спектрометрическое определение теплот сублимации реальных кристаллов. I. Цинк.** Полторак О. М., Панасюк Г. П., Ж. физ. химия, 1957, 31, № 12, 2644—2648 (рез. англ.)

Давление пара различных образцов Zn измерены масс-спектроскопич. методом. Вычисленные теплоты сублимации Zn (Q) зависят от условий получения кристаллов Zn и находятся в интервале 15—30 *ккал/г-атом*. После прокаливания Zn при т-ре $> 250°$ $Q \approx 30$ *ккал/г-атом*, т. е. всегда приближается к Q крупнокристаллич. образца. Эксперим. данные авторов подтверждают ранее высказанное предположение (РЖХим, 1956, 35391) о зависимости теплоты сублимации от величины кристаллов.

В. Колесов

45901. **Термодинамическое исследование системы ртуть — кадмий циркуляционным методом.** Мейер-

Юнгник (Thermodynamische Untersuchung des Systems Quecksilber-Cadmium nach der Umlaufmethode. Meyer-Jungnick Werner), Z. phys. Chem. (BDR), 1957, 13, № 3—4, 184—201 (нем.)

Циркуляционным методом исследовано равновесие пар — жидкость в системе Hg — Cd при 275—400°. Подробно описаны методика и аппаратура. Коэф. активности Cd определен с точностью ± 3—4%. Вычислены молярное избыточное изменение изобарного потенциала, избыточная энтропия и энтальпия смешения при 360°. В. Гейдерих

45902. **Давление диссоциации бифторида натрия, свободная энергия и изменение энтальпии для реакций $NaHF_2$(тв.)→ NaF(тв.) + HF(газ) от 157 до 269°. Фишер** (The dissociation pressure of sodium bifluoride — the free energy and enthalpy change for the reaction $NaHF_2(S) \to NaF(S) + HF(g)$ from 157 to 269°. Fischer Jack), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6363—6364 (англ.)

Давление диссоциации $NaHF_2$ определено при 157—269°; эксперим. данные выражены ур-нием $\lg P$ (*мм*) = $= 9{,}475 - (3{,}521/T) \cdot 10^3$. Для р-ции $NaHF_2$(тв.)→ → NaF(тв.) + HF(газ) получено: $\Delta F^0 = 16{,}11 \cdot 10^3 - 30{,}17 \cdot T$; $\Delta H^0 = 16{,}1$ *ккал/моль*. Предположено, что ион натрия ослабляет водородную связь в ионе (F — H — F)−. Описана методика эксперимента. Л. Витинг

45903. **Об испарении арсенолита и клаудетита. Краутц, Странский** (Über die Verdampfung von Arsenolith und Claudetit. Krautz I., Stranski I. N.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 5-6, 330—342 (нем.)

Измерено давление пара модификаций As_2O_3: арсенолита (I) при 100—140° и клаудетита (II) при 215—300°. Для I $\lg p$ (*мм*) = $-5451{,}8/T + 11{,}4679$; для II $\lg p$ (*мм*) = $-5282{,}3/T + 10{,}9083$. Теплота испарения (в *ккал/моль*): I 24,931; II 24,156; т-ры плавления I 278; II 309°. Для второй модификации II (РЖХим, 1956, 42390) давление пара ниже, чем для первой. Исследован перегрев I выше т-ры плавления и вязкость расплавленного As_2O_3 в зависимости от т-ры; энергия активации вязкого течения 22,3 *ккал/моль*. Из температурной зависимости скорости испарения вычислены кажущиеся энергии активации (*ккал/моль*): I выше 180° 24,9; ниже 180° 29,8; для II 55,5. Исследовано влияние присутствия водяного пара на скорость испарения II. Обсуждается механизм процессов превращения фаз. Б. Анваер

45904. **Давление пара NN′-дифенилацетамидина. Данн, Ханрахан** (Vapour pressure of NN′-diphenylacetamidine. Dunn A. S., Hanrahan A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 534 (англ.)

Давление пара NN′-дифенилацетамидина (I) измерено при 70—110° эффузионным методом Кнудсена. Приведено краткое описание аппаратуры и методики очистки I. Калибровка аппарата проводилась по известному из литературы давлению пара твердого бензофенона. Эксперим. данные выражены ф-лой $4 + \lg P = 19{,}156 \pm 0{,}038 - (6409{,}2 \pm 136{,}8)/T$, где P — давление пара I в *мм* рт. ст., T — т-ра в °K. С. Бык

45905. **Серии двухкомпонентных положительных азеотропов. Малесинский** (Serie azeotropów dodatnich dwuskładnikowych. Malesiński Władysław), Roczn. chem., 1956, 30, № 4, 1231—1244 (польск.; рез. англ.)

Исходя из численного значения азеотропного предела (Z) азеотропного агента A в отношении серии гомологов (H), введенного ранее (Swiętosławski W., Roczn. Chem., 1930, 10, 97; Przem. chem., 1930, 14, 339; Ebuliometric measurements. New York, 1945; Roczn. Chem., 1951, 25, 98, 109, 381) и определяемого из разности т-р кипения тех гомологов H_k и H_e, которые образуют верхний и нижний касательные азеотропы с A ($Z = T_{H_k} - T_{H_e}$, где верхняя часть этого предела Z (верхн.) $= T_{H_k} - T_A$, а нижняя Z (нижн.) $= T_A - T_{H_e}$), автором выведены ур-ния, определяющие: 1) зависимость азеотропной депресии (δ_A) от конц-ии (x_{H_i}) гомолога H в азеотропе: $\delta_A = Z$ (нижн.) $: x_{H_i}^2$; 2) зависимость точек кипения компонентов ($\Delta_A = T_A - T_{H_i}$) как функцию депрессии (δ_A) $\Delta_A = -{}^1/_2 Z + \sqrt{2Z} \cdot \sqrt{\delta_A}$; 3) зависимость состава азеотропа (x_A) от разности точек кипения ($\Delta_{H_i} = T_{H_i} - T_A$) $x_A = {}^1/_2 + \Delta_{H_i}/Z$; 4) зависимость азеотропной депрессии (δ_A) агента A как функцию депрессии (δ_{H_i}) компонента H_i $\sqrt{\delta_A} + \sqrt{\delta_{H_i}} = \sqrt{Z/2}$. Вычисленные по вышеприведенным ур-ниям значения азеотропных параметров хорошо согласуются с найденными экспериментально для серии азеотропов, образуемых меркаптанами с предельными и непредельными углеводородами. Е. Банашек

45906. **Новое уравнение для вычисления критических температур компонентов каменноугольной смолы. Бригс, Дрейк** (Prediction of critical temperatures. Briggs D. K. H., Drake W. D.), Nature, 1957, 180, № 4598, 1353 (англ.)

Предложено новое ур-ние для определения крит. т-р компонентов каменноугольной смолы. В интервале 260—530° t(кр.) = 221,6 + 1,029 t(кип.) d_4^{20}. Плотности для в-в, твердых при 20°, определяются экстраполяцией этих в-в в жидком состоянии к 20°. Точность ур-ния в указанном интервале ±20,8° (±5%). Л. Антипин

45907. **Равновесие пар — жидкость. Новые установка и метод для определения равновесия пар — жидкость. Харпер, Мур** (Vapor-liquid equilibrium. New still and method for determining vapor-liquid equilibrium. Harper Billy G., Moore John C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 3, Part 1, 411—414 (англ.)

Предложен новый метод определения равновесия пар — жидкость для бинарных систем, который, в отличие от существующих методов, не требует непрерывного анализа образцов жидкости и пара. Описанная автором установка является разновидностью установки циркуляционного типа. Основным моментом используемого метода является точное (0,1°) определение т-р кипения жидких смесей в условиях равновесия. Эффективность и надежность метода проверена измерениями равновесия в системах ацетон — метанол и аллиловый спирт — вода; показано хорошее совпадение с литературными данными. Ю. Третьяков

45908. **Равновесие жидкость — пар при высоком давлении в неидеальных растворах. Часть IV. Циклогексан - н-пропанол. Рао, Свами, Рао** (High pressure vapour — liquid equilibria of non-ideal solutions: part IV. Cyclohexane — n-propanel. Rao V. N. Kumarkrishna, Swami D. R., Rao M. Narasinga), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC 16, № 7, B294—B299 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в системе циклогексан-н-пропанол исследовано при давлениях до 15 *атм*. Состав равновесных фаз определялся по плотности и показателю преломления. Построены кривые т-ра кипения — состав жидкости (x) и пара (y), кривые $\lg \gamma = f(x)$ и $y = f(x)$. Проведено коррелирование равновесных данных по ур-нию Редлиха — Кистера, определены значения констант ур-ния. Получены ур-ния, связывающие состав азеотропной смеси с т-рой и азеотропную т-ру с общим давлением: t_{az} =

$= 343{,}6\, x_{C\,az} + 328{,}5$; $\lg T = 0{,}0976 \lg \pi + 2{,}4225$, где t_{az} — азеотропная т-ра в °C; $x_{C\,az}$ — состав азеотропа (мол. доли циклогексана); T — азеотропная т-ра в °K; π — общее давление. Зависимость между $\lg y_C/y_P$ и $\lg x_C/x_P$, где C — циклогексан и P — пропанол, прямолинейна. Получено ур-ние $x_{C\,az} = 1/(1 + 10^k)$, где $k = (0{,}5524, \lg \pi - 1{,}214)/(\pi + 2{,}81)$. Часть III см. РЖХим, 1958, 27863. С. Бык

45909. **Исследование равновесия жидкости и пара в системе азот — метан. Фастовский В. Г., Петровский Ю. В.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 10, 2317—2321 (рез. англ.)

Исследовано равновесие жидкости и пара в системе $N_2 - CH_4$ при давл. 2—16 *кГ/см²*. На основании экспериментально установленной зависимости т-ры кипения от состава жидкости (x) вычислены составы равновесного пара (y) и сопоставлены с определенными опытным путем. Система $N_2 - CH_4$ значительно отклоняется от законов идеальных р-ров. Полученные данные сопоставлены с результатами других исследований. Ю. Петровский

45910. **Равновесие жидкость — пар в системе бензол — метанол при высоких давлениях. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е., Линшиц Л. Р.**, Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 12, 2711—2716 (рез. англ.)

Исследованы пограничные кривые равновесия жидкость — пар в системе бензол (I) — метанол (II) при т-рах от 150° до критических. Опыты проводились по описанному ранее (Заводск. лаборатория, 1947, № 1, 112) методу запаянных ампул. Для каждого состава находились значения крит. т-ры и мольного объема, по которым строились крит. кривые $t - x$ и $v - t$. На основании опубликованных ранее (Kinoshita H., Shimizu Kiyoshi, Rev. Phys. Chem. Japan, 1953, **23**, 35) значений $P - v - t$ для системы I—II и полученных эксперим. данных вычислены равновесные давления для трех составов смеси и построены крит. кривые $P - x$ и $P - t$. Исследованная система имеет температурный минимум на крит. кривой, указывающий на существование в системе азеотропа с максим. давлением пара. Построена кривая зависимости т-ры кипения азеотропа от его состава. С. Бык

45911. **К теории фазового перехода. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 5, 788—791

Разработана методика расчета термодинамич. функций для систем с гамильтонианом $H = \Sigma k, s\,(E(k) - \lambda) \times$ $\times\, a^{+}_{k,s}\, a_{k,s} - (1/V)\Sigma(k,k')J(k,k')a^{+}_{-k,\,^1/_2}\, a^{+}_{k',\,^1/_2}\, a_{k,\,^1/_2}\, a_{-k',\,-^1/_2}$, где $J(k, k')$ — вещественная, ограниченная функция, практически исчезающая вне некоторой конечной области импульсов k, k'. Рассмотрено применение к теории сверхпроводимости; фазовый переход для модели Бардина оказывается фазовым переходом 2-го рода со скачком теплоемкости C, равным $\Delta C / C_0 = 1{,}43$, где C_0 — теплоемкость идеального ферми-газа в точке перехода. А. Алмазов

45912. **К термодинамике процессов выделения смешанных кристаллов из твердой пересыщенной фазы. Делингер, Франц** (Zur Thermodynamik der Ausscheidungsvorgänge. Dehlinger Ulrich, Franz Hermann), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 4, 176—780 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. А. Грановская

45913. **О предельном распределении концентраций при зонной плавке. Браун** (On the ultimate concentration distribution in zone-melting. Braun I.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 11, 457—461 (англ.)

На основании выведенных ранее ур-ний зонной плавки (РЖФиз, 1958, 10676) получено точное решение для предельного распределения конц-ий вдоль конечного образца при любом заданном коэф. распределения K (влияние концов учтено). Приведены графики для предельного распределения для различных K и относительных длин зон. После определенного числа прохождений зоны поле конц-ий начинает осциллировать около предельного распределения; амплитуда этих колебаний уменьшается с увеличением числа прохождений. Таким образом, существует оптимальное число прохождений, при котором поле конц-ий наиболее выгодно. В случае $K = 0{,}3$ и длине образца, равной утроенной длине зоны, оптимальное число прохождений равно 8. Д. Белащенко

45914. **Определение скорости роста частиц гидраргиллита в алюминатном растворе за счет линейного роста кристаллических граней. Сообщение II. Ляпунов А. Н., Холмогорцева Е. П.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1535—1542

Экспериментально исследована скорость роста (СР) гидраргиллитовых частиц в алюминатном р-ре. Вычисление СР из результатов седиментационного анализа велось ранее описанным методом (сообщение I, РЖХим, 1958, 27877). Применимость этого метода подтверждена спец. опытами. Найдено, что СР сильно увеличивается с ростом т-ры от 50 до 65°, а также с ростом пересыщения р-ра, причем в большей степени при 65°, чем при 50°. Предложенный способ определения СР может служить для оценки затравочной активности гидраргиллитовых осадков, применяемых для разложения алюминатного р-ра в глиноземном производстве. М. Баранаев

45915. **Кристаллизация хромата серебра в водных растворах. Говард, Нанколлас** (The crystallization of silver chromate in aqueous solutions. Howard J. R., Miss, Nancollas G. H.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1449—1454 (англ.)

Более подробное изложение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1956, 77538).

45916. **Термографическое исследование динатрийфосфата. Домбровский Н. М.**, Научн. ежегодник. Черновицк. ун-т, 1956 (1957), 1, № 2, 207—210

Термографически изучены р-ции образования конденсированных фосфатов, рассматриваемых как соединения, где 2 или более групп PO_4 связаны между собой атомами кислорода. При термографич. исследовании $Na_4P_2O_7$ автором обнаружено, кроме описанных в литературе четырех превращений (Patridge E. P. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 454—466), еще одно превращение в этом же интервале. С. Рубинчик

45917. **Стеклообразные полупроводники. Горюнова Н. А., Коломиец Б. Т.** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 110—120

На основании рентгенографич. и электронографич. данных и исследования физ. свойств установлено существование типичного стеклообразного состояния для ряда составов (сплавов) в системах Tl_2Se (I) — As_2Se_3 (II), Sb_2Se_3 (III) — II, II — As_2Te_3 (IV), I·II — I·IV, I·II — I·III, As_2S_3 (V) — II, Sb_2S_3 — V. Определены границы стеклообразного состояния для данного режима синтеза. Все стекла по всем своим электрич. свойствам являются типичными полупроводниками (ПП), в которых носителями тока являются электроны и дырки. Зависимость ПП-свойств от хим. состава такая же, как у кристаллич. ПП. Исследовано изменение ПП-свойств при переходе из стеклообразного в кристаллич. состояние. Все стекла не имеют полос оптич. поглощения в области 2—14 μ. Вне области стеклообразного состояния часто образуются 2-фазные сплавы стекло-кристалл. На основании рентгеноструктурного, микроструктурного и термич. анализов и исследования физ. свойств предложе-

на общая картина взаимодействия компонентов в таких сплавах. Стеклообразный II служит р-рителем и плавнем для ряда кристаллич. ПП (I, III, I·III и др.). Если конц-ия кристаллич. фазы ниже предела растворимости, то весь сплав может находиться в стеклообразном состоянии. При конц-иях выше этого предела из р-ра выпадает кристаллич. фаза. Отмечено значение стеклообразных ПП для физико-химии твердого тела и аморфного состояния. А. Хейнман

45918. Получение и исследование свойств и структуры стеклообразного и кристаллического трисиликата натрия. Матвеев М. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 209—219

Стеклообразный трисиликат натрия $Na_2O \cdot 3SiO_2$ (I) синтезировался из обезвоженного кремнезема и кальцинированной соды. Смесь нагревалась в Pt-чашке до 1450° и выдерживалась при этой т-ре в течение 2 час. Расплав быстро охлаждался на стальной плите. Изучена кристаллизация I. Приведены кривые зависимости скорости кристаллизации от т-ры. Наибольшая скорость отвечает 700°. На регистрирующем пирометре Курнакова сняты кривые нагревания I и кристаллич. трисиликата (II). В случае I отмечен экзотермич. эффект при 700°, отвечающий кристаллизации образца. На термограмме II аналогичный эффект не наблюдается. Эндотермич. эффект при 750°, отвечающий плавлению II, наблюдается на обеих термограммах. Рентгенографич. измерены межплоскостные расстояния в кристаллах II, изучены микроструктура, определены оптич. константы. Измерены растворимость в воде и плотность I и II в гидратированной и негидратированной формах. Гидратированные формы получались путем паровой гидратации в течение 5 час. Измерением электропроводности р-ра изучена кинетика растворения I и II и кинетика их гидролиза. Сделана попытка качеств. объяснения соответствующих кривых на основе предположений структурного характера. С помощью допущения о независимости вкладов в величины ΔS и ΔH, вносимых кремнекислородным скелетом, с одной стороны, и ионами натрия — с другой, вычислены термодинамич. характеристики трисиликата. $S_{298} = 51{,}6$ энтр. ед.; $\Delta H_{298} = -790{,}94$ *ккал/моль*; $\Delta Z_{298} = -741{,}3$ *ккал/моль*. Ю. Варшавский

45919. К теории выщелачивания цинка из обожженных цинковых концентратов. Кинетика растворения окиси меди в растворах серной кислоты. Сергиевская Е. М., Вольский А. Н., Сб. научн. тр. Моск. ин-т цветн. мет. и золота, 1957, № 27, 102—118

Динамическим методом изучено при 19—57° влияние т-ры, конц-ии H_2SO_4 (I) и $ZnSO_4$ (II) в р-ре на скорость растворения v CuO (III). Зависимость v от конц-ии I в р-ре подчиняется ур-нию адсорбции Ленгмюра. При 46° через 1 час после начала опыта $v = 5{,}65[H^+]/(1 + 2{,}26[H^+])$, где $[H^+]$ — конц-ия H^+ в р-ре. Кинетика растворения III определяется скоростью хим. р-ции, которая в этом случае является более медленным процессом, чем диффузия. Температурный коэф. v III в р-ре I равен 1,83—1,51. С увеличением содержания II в исходном р-ре v III уменьшается. Энергия активации р-ции растворения III в I равна $10\,260 \pm 257$ *кал/моль* (в тех же условиях для ZnO $E = 5110$ *кал/моль*). Сделан вывод, что v III в I контролируется скоростью адсорбции H^+ или молекул H_2O из р-ра на поверхности III, а v ZnO — скоростью диффузии H^+ или Zn^{2+} в р-ре.

А. Золотаревский

45920. Многокомпонентные гетерогенные системы с немаксимальным рангом матрицы концентраций. Палатник Л. С., Ландау А. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2739—2747 (рез. англ.)

Дальнейшее развитие проведенного авторами исследования многокомпонентных гетерог. систем (МГС) с немаксим. рангом матрицы конц-ий (РЖХим, 1958, 17016). На основе полученного ранее обобщенного неравенства Гиббса вводятся обобщенные понятия моновариантного и нонвариантного состояний термодинамич. системы. Показано, что при $\varkappa + \sigma = 1$ МГС обладает определенными моновариантными свойствами (находится в моновариантном состоянии), а при $\varkappa + \sigma = 2$ обладает определенными нонвариантными свойствами (находится в нонвариантном состоянии). Здесь $\varkappa$ — наибольшее из чисел $r - n$ и 0, σ — дефект матрицы конц-ий $\| x_i \|$ ($i = 1, 2, \ldots, n$; $j = 1, 2, \ldots, r$), x_i — конция i-го компонента в j-й фазе r и n — число фаз и число компонентов системы. Моновариантное (или нонвариантное) состояние термодинамич. системы при $\varkappa + \sigma = 1$ (или при $\varkappa + \sigma = 2$) характеризуется тем, что в ней содержится определенная группа фаз, находящихся между собой в моновариантном (или нонвариантном) равновесии, т. е. имеющих 1 (или 0) термодинамич. степеней свободы при условии произвольных изменений всех внешних параметров, в то время как остальные фазы этой системы, как и вся система в целом, могут обладать при этом бо́льшим числом степеней свободы. В работе приведены различные примеры МГС с немаксим. рангом матрицы конц-ий, находящихся в моновариантном или нонвариантном состояниях. Л. Палатник

45921. О границах применимости линейного закона распределения в водносолевых системах с истинно изоморфными и изодиморфными компонентами. Горштейн Г. И., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 51—58

Изучено распределение изоморфных и изодиморфных компонентов в водно-солевых системах в диапазоне их микро- и макроконцентраций. Для контроля процессов распределения применялись радиоактивные изотопы. Установлено, что ряд систем с компонентами — сульфатами типа купоросов и двойными солями типа шенитов — оказались идеальными, т. е. коэф. распределения остается постоянным (отклонение от среднего $D \pm 5\%$ относительных) при любых микро- и макроконцентрациях солевых компонентов в областях существования твердой фазы определенной структуры. Объяснены явления приближенной идеальности или полуидеальности в водно-солевых системах. Рекомендуется для определения величин D использовать 2 полуэмпирич. правила: 1) если компоненты A и B образуют приближенно конгруэнтную систему $D_{B/A} = 1$, то константы Хлопина $D_{(C)/A}$ и $D_{(C)/B}$ (коэф. распределения микрокомпонента C в макрокомпонентах A и B) приближенно равны для любого изоморфного или изодиморфного микрокомпонента C; 2) если известны величины D для двух приближенно идеальных систем с изоморфными компонентами A и B и с компонентами B и C, то величина D для системы с компонентами A и C определяется ф-лой $D_{A/C} = D_{A/B} \cdot D_{B/C}$. М. Подоба

45922. О выражении зависимости «состав — поверхностное натяжение» в нормальных тройных и четверных системах. Громаков С. Д., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 147—153

На основе γ-свойства, которое является обратным свойством поверхностного натяжения σ и изменяется линейно от состава систем, получены ур-ния плоскостей и гиперплоскостей γ-свойства в тройных и четверных системах, а также ур-ния поверхностей и гиперповерхностей σ-свойства. Ф-лы составлены применительно к двум системам координат в фигурах состава для тройных и четверных систем.

Из резюме автора

45923. **Методы расчета свойств пятерных систем по данным для двойных систем. Громаков С. Д.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 12, 2597—2612 (рез. англ.)

5-компонентная система, образованная четверной взаимной (ABC||UW) и р-рителем (S_1), изображается с помощью 4-мерного восемнадцативершинника, причем зависимость между конц-иями компонентов и значениями координат для любой точки состава выражается в общей форме в виде ур-ния. Приравнивая значения одной, двух или трех координат нулю или определенной величине, получают ряд аналогичных выражений для четверных, тройных и двойных систем, входящих в пятерную, а также для сечений и разрезов исходной фигуры, изображающих составы с фиксированным соотношением двух, трех или четырех исходных компонентов. Полагая, что свойства пятерных систем (а также тройных и четверных) изменяются с составом линейно, автор выводит интерполяционные ур-ния для их определения, исходя из значения свойств для двойных систем. Ф. Перельман

45924. **Эвтектические совершенные системы органических соединений. Малесинский** (Eutektyczne układy doskonałe związków organicznych. Malesiński Władysław), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 901—920 (польск.; рез. англ.)

Сформулированы условия, при соблюдении которых в ходе кристаллизации многокомпонентной системы не происходит даже частичного разделения двойных тройных и более сложных эвтектик на компоненты. Такие системы, называемые Свентославским идеальными эвтектич. системами, образуются из в-в, близких по хим. свойствам и структуре. Предложена универсальная функция $T = f(x_i/m_i)$, описывающая свойства как системы, так и всех ее компонентов, где T — т-ра затвердевания, x_i — мол. доля компонента в жидкой фазе, m_i — постоянный эвтектич. параметр, характеризующий компонент и не зависящий от т-ры и конц-ии. Принимая, что все компоненты обладают одинаковой температурной зависимостью энтальпии и разными энтропиями плавления ΔS, автор дает выражения для: 1) кривой растворимости $T = T_i x_i^{R/\Delta S}$ (T_i — т-ра плавления чистого компонента i); 2) состава идеальной эвтектики r-компонентной системы $x_i = (1/T_i)^{1/k} / \Sigma_{i=1}^{r} (1/T_i)^{1/k}$ $(k = R/\Delta S)$ и 3) т-ры эвтектич. точки r-компонентной системы $T_E = [\Sigma_{i=1}^{r} (1/T_i)^{1/k}]^{-k}$. Е. Банашек

45925. **Молекулярные постоянные и макрофизические свойства смесей. II. Плотность жидких бинарных смесей. Луцкий А. Е., Обухова Е. М.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 9, 1964—1975 (рез. англ.)

Рассмотрены опубликованные в литературе теории избыточного объема ($\Delta V_{\text{см}}$) при смешении. На основании предложенного ранее (РЖХим, 1958, 35418) эмпирич. метода установления зависимости между значениями макрофиз. свойств смесей и свойствами их микрочастиц выведены ф-лы, связывающие плотность бинарной смеси $d_{1,2}$ и величину $\Delta d_{1,2}$ (отклонение $d_{1,2}$ от аддитивности) с размером молекул, их формой, поляризуемостью, массой, дипольным моментом. Вычислены значения $d_{1,2}$ бинарных смесей из бензола, ацетона и хлороформа и членов различных рядов изологов, гомологов, изопериодич. соединений и замещенных при нескольких т-рах и конц-иях. С. Бык

45926. **К теории экстрактивной ректификации. Коган В. Б.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1863—1865

Из анализа свойств функции $Q = \Sigma_{i=1}^{n} x_i \lg \gamma_i$ для 3-компонентной системы при постоянной конц-ии одного из компонентов (p) (x_i и γ_i — мол. доля и коэф. активности компонента i) получено ур-ние $\lg[(\alpha_p)_{(\text{ср.})}/\alpha_{(\text{ср.})}] = (Q_{1p} - Q_{2p})/(1 - x_p)$, где $(\alpha_p)_{(\text{ср.})}$ и $\alpha_{(\text{ср.})}$ — средние во всем диапазоне конц-ий значения коэф. относительной летучести компонентов 1 и 2 в присутствии и в отсутствие разделяющего агента p, Q_{1p} и Q_{2p} — значения функций Q для бинарных смесей $1p$ и $2p$ x_p — мол. доля p. На основе этого ур-ния дается строгое доказательство критериев выбора p для процессов экстрактивной ректификации. Из ур-ния следует, что увеличение $\alpha_{(\text{ср.})}$ в присутствии p имеет место при больших положительных (или меньших отрицательных) отклонениях от закона Рауля в бинарной системе, образованной p и 1-м компонентом, чем в системе, состоящей из p и 2-го компонента. Это доказывает возможность выбора p на основании сравнительной оценки степени неидеальности бинарных систем, образованных p и компонентами заданной смеси. Полученное ур-ние дает возможность термодинамически строго рассчитывать среднее увеличение α, вызываемое p, по данным о равновесии в бинарных системах. В. Коган

45927. **Газовые растворы внедрения. Циклис Д. С., Жуховицкий А. А.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 17—20

Высказано предположение, что газовые системы с ограниченной растворимостью He — NH_3, He — CO_2, He — $CH_2{=}CH_2$ и т. д., обладающие рядом особенностей фазовых равновесий, можно рассматривать как газовые р-ры внедрения, подобные жидким р-рам с квазирешетчатой или дырочной структурой. Полученные теоретич. выражения, позволяющие по эксперим. данным определить число «дыр» и теплоту растворения, носят приближенный характер и недействительны в области, близкой к крит. условиям. Однако, как показывает опыт, представления о дырочной структуре соответствуют физ. картине, наблюдающейся при высоких давлениях в газовых р-рах, содержащих He. И. Васильева

45928. **Растворимость ртути в газах при средних давлениях. Джепсон, Ричардсон, Роулинсон** (The solubility of mercury in gases at moderate pressure. Jepson W. B., Richardson M. J., Rowlinson J. S.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1586—1591 (англ.)

Методом меченых атомов измерена конц-ия Hg в газовой фазе при равновесии жидкой Hg с пропаном (I) и *н*-бутаном (II) при давл. ~ 30 *атм* и 184, 218, 256°. Эти конц-ии на 35% выше, чем конц-ии чистых паров Hg при тех же т-рах. Измерена также скорость диффузии Hg через эти газы при 256°. Результаты наблюдений подтверждают теоретич. расчеты. коэф. диффузии Hg в I и II. Растворимость Hg в сжатых газах снижает точность замеров параметров последних, что подтверждает выводы, сделанные ранее (РЖХим, 1956, 28396). Из резюме авторов

45929. **Растворимость твердых веществ в газах. Мори** (The solubility of solids in gases. Morey George W.), Econ. Geol., 1957, 52, № 3, 225—251 (англ.)

Обзор. Обсуждены теоретич. основы процесса. Впервые опубликованы данные по растворимости в перегретом паре (500°, 1000 *б*) UO_2, Al_2O_3, NiO, Nb_2O_5, Ta_2O_5, BeO и GeO_2. Библ. 81 назв. М. Элинсон

45930. **Фазовые равновесия в системе кальций — литий. Вулфсон** (Phase relationships of the calcium-lithium system. Wolfson Milton R.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1957, 49, 794—801. Discuss., 801—804 (англ.)

Проведены термич. анализ и измерения твердости. Найдена эвтектика при 141,8° и 7,7 ат.% Ca. Образование соединения CaLi происходит перитектически

при 230,9°. Растворимость Ca в α-Li при эвтектич. т-ре 11 вес.% Ca. Л. Вульф

45931. **Растворимость лития в кремнии. Пелл** (Solubility of lithium in silicon. Pell E. M.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 3, № 1—2, 77—81 (англ.)

Изучена растворимость Li в Si при 592—1382°. Сплавление производилось в Mo-тигле, заполненном SiC, в атмосфере Ar. Эвтектич. точке при 590 ± 10° отвечает сплав с 58±5 ат.% Li. При ~1200° растворимость достигает максимума $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ ат. доли Li. Различие с ранее опубликованными данными (РЖХим, 1957, 33750; РЖФиз, 1958, 10644) объясняется выделением Li при быстрой закалке или охлаждении сплавов, нагретых > 650°. Рассчитан коэф. распределения Li в Si в хорошем согласии с эксперим. данными. Установлены т. пл. $Li_{4n}Si_n$ (I) и $Li_{2n}Si_n$ (II), равные 720±20° и 750±10° соответственно. Т-ра плавления Si равна 1408 ± 2°. I реагирует на воздухе с SO_2, образуя Li_2CO_3, т. пл. 715±10°. II самовоспламеняется на воздухе при ~ 100° и бурно реагирует с водой. Т. пл. Li_2CO_3 равна 715±10°. Л. Резницкий

45932. **Изучение строения системы магний-цинк. Андерко, Климек, Левинсон, Ростокер** (Constitution studies on the system magnesium-zinc. Anderko K. P., Klimek E. J., Levinson D. W., Rostoker W.), Trans. Amer. Soc. Metals, 1957, 49, 778—791. Discuss., 791—793 (англ.)

Сплавы в интервале 25—66,7 ат.% Zn выплавлялись из особо чистых материалов в атмосфере Ar и подвергались термич., микроскопич. и рентгеноструктурному анализам. Фаза MgZn образуется перитектически при 349° по р-ции расплав + $Mg_2Zn \rightarrow MgZn$ и стабильна до 200°. Mg_2Zn_3 образуется перитектически при 410° по р-ции расплав + $Mg_2Zn \rightarrow Mg_2Zn_3$. Состав богатой Mg эвтектики, образующейся при 343°, практически совпадает с составом соединения Mg_7Zn_3. Л. Вульф

45933. **Исследование селенида одновалентной меди и теллуридов меди. Лоренц, Вагнер** (Investigations on cuprous selenide and copper tellurides. Lorenz Gert, Wagner Carl), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1607—1608 (англ.)

Методом кулонометрич. титрования, описанным ранее (РЖХим, 1955, 3383), определена при 400° активность Cu в селениде Cu(1+) и в системе Cu — Te как функция отношения металл/неметалл. Область гомогенности селенида Cu простирается от 1,9975 ± 0,001 до значения, меньшего чем 1,86. В системе Cu—Te области гомогенности заключаются между отношениями Cu/Te 2—1,92; 1,43—1,39 и 1,32—1,30. Н. Афонский

45934. **Построение диаграмм равновесия двойных сплавов путем изучения диффузии. Применение к системе уран-цирконий. Филибер, Адда** (Etablissement des diagrammes d'équilibre des alliages binaires par des expériences de diffusion intermétallique. Application au système uranium — zirconium. Philibert Jean, Adda Yves), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 26, 2507—2510 (франц.)

Построены кривые конц-ия — глубина диффузии при 590—900° для пары U — Zr путем анализа электронным микрозондом абластей < 2 μ. Разрыв между ветвями этих кривых соответствует изотермич. пересечению кривых растворимости на диаграмме равновесия. Дополнение этих данных установленными термич. анализом эвтектоидными и перитектоидными т-рами позволило построить диаграмму равновесия U — Zr. Д. Агеева

45935. **Исследование диаграммы состояния системы FeO — MnO и рассмотрение раскисления чистого железа марганцем. Шенк, Шмаль, Бисвас** (Untersuchungen über das Zustandsschaubild Eisen (II)-oxyd — Mangan (II)-oxyd und seine Beziehung zur Desoxydation von reinem Eisen mit Mangan. Schenck Hermann, Schmahl Norbert G., Biswas A. K.), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 9, 517—521 (нем.)

Для уточнения диаграммы состояния системы FeO — MnO экспериментально определены т-ры начала и конца плавления. Определения проводились путем непосредственного наблюдения за ходом плавления образцов в токе Ar. Образцы изготовлялись прессованием смесей. Применялась горизонтальная печь с Mo-сопротивлением. Найдены т-ры плавления: 1385° для FeO и 1750° для MnO. Кривые солидуса и ликвидуса получены термодинамич. расчетами. Наилучшему совпадению кривых с опытными точками отвечали теплоты плавления FeO 8000 *кал/моль* и MnO 10 500 *кал/моль*. С помощью полученной диаграммы состояния системы FeO — MnO были рассмотрены некоторые закономерности процесса раскисления Fe марганцем. С. Р.

45936. **Растворимость и окисление в системе тантал — кислород. Гебхардт, Сегецци** (Lösung und Oxydation im System Tantal — Sauerstoff. Gebhardt Erich, Seghezzi Hans-Dieter), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 9, 503—508 (нем.; рез. англ.)

Изучена кинетика растворения и окисления в системе Ta — O при 800—1500° и давл. $1 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. В исходном состоянии образцы в виде Ta-проволоки, диам. 0,8 *мм*, длиной 16 *см*, содержали 0,3% O и незначительное кол-во N_2. Обработкой при 2500° и давл. $5 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. в течение 75 сек. эти газы удалялись. Образец помещался в эвакуированную камеру и нагревался до заданных т-р путем пропускания через него тока: выделяющиеся при этом газы отсасывались, образец охлаждался, после чего измерялось электросопротивление. Кинетика растворения и окисления исследовались измерением электросопротивления и объема выделяющегося или поглощенного O. При 1500° и давл. $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. сначала образуется твердый р-р O в Ta. При приближении к насыщению одновременно начинается окисление поверхности образца; после насыщения окисление идет с постоянной скоростью. При 800—1000° и давл. $2 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. начинается спонтанное окисление; вплоть до насыщения образца процессы растворения и окисления протекают одновременно. Энергия активации окисления насыщ. образцов составляет 14 *ккал/моль*. Образующийся окисел состоит из Ta_2O. Максим. растворимость O в Ta, в равновесии с Ta_2O, при 800° составляет 0,8 ат. % O, при 1500° 4,6 ат. % O. В интервале 800—1500° максим. растворимость изменяется экспоненциально. Р. М.

54937. **Исследование фазового состава, строения и границ гомогенности фаз системы ванадий — углерод — кислород. III. Рентгенографическое исследование в системе V — C — O. Гуревич М. А., Ормонт Б. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 403—412

В продолжение прежних работ по изучению системы V — C — O (см. РЖХим, 1958, 38909) исследованы составы до 50 ат. % C и 70 ат. % O в интервалах 980—1270, 1300—1620 и 1800—2300°. Обнаружены следующие фазы: $\beta(VO_{0,6}C_{0,10} — VO_{0,7}C_{0,12})$ — куб. гранецентр. *a* 4,02 kX; $\gamma(VC_{0,30}O_{0,13})$ — гексагон. *a* 2,863—2,894 kX, *c* 4,560—4,576 kX; δ (13% C) — куб., гранецентр. *a* 4,115—4,131 kX; ε — (13—19% C) куб. гранецентр., типа NaCl, *a* 4,15—4,16 kX. $\eta(V_2O_3)$ при взаимодействии с C при низких т-рах (1100°) образует δ- при высоких (выше 1400°) β-фазу. А. Агеев

45938. **Условия образования твердых растворов в системе CeO_2 — SrO. Келер Э. К., Година Н. А.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 1, 209—211

Описанный ранее прибор (РЖХим, 1953, 2166) использован для комплексного термографич. анализа системы $CeO_2 - SrO$. Для смесей состава (в мол.%): $50 CeO_2 + 50 SrCO_3$ (I) и $90 CeO_2 + 10 SrCO_3$ (II) получены дифференциальные термограммы, кривые линейных изменений и кривые потери веса образцов. Разложение $SrCO_3$ при т-ре 1170° сопровождается значительным эндотермич. эффектом, максим. увеличением линейных размеров и потерей веса образца. Хим. и рентгеноструктурный анализы показывают, что в смесях I и II, закаленных при т-рах максим. роста образцов, церий в основном находится в виде церата стронция $SrCeO_3$, растворимого в HNO_3. В смесях II, закаленных при т-рах 1500—1600°, в основном образуются твердые р-ры CeO_2 и SrO. Для смесей II изучена кинетика образования церата и последующего его разложения на твердые р-ры при т-рах 1100, 1350 и 1500°. Тот факт, что в системе $CeO_2 - SrO$ образование твердых р-ров идет через промежуточную фазу $SrCeO_3$, по мнению авторов, может быть обусловлен различной скоростью диффузии реагирующих компонентов. И. Соколова

45939. **Диаграмма состояния тройной системы из фторидов лития, кальция и бария.** **Бухалова Г. А., Бережная В. Т.,** Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1408—1412

Исследована диаграмма ликвидуса тройной системы Li_2F_2 (I) — CaF_2 (II) — BaF_2 (III). Линии совместной кристаллизации пересекаются в двух нонвариантных точках: 1) эвтектич. при 700° и 50,5 **I**, 25,5 **II** и 24 эквимол. % **III** и 2) переходной при 754° и 30 **I**, 32,8 **II** и 37,2 эквимол. % **III**. Сплав, отвечающий составу переходной точки, термически устойчив и может быть использован в качестве флюса при сварке цветных металлов. Е. Банашек

45940. **Двойные системы из щелочей лития, натрия, калия и из нитратов бария и стронция.** **Диогенов Г. Г.,** Тр. Иркутского горнометаллург. ин-та, 1956, вып. 11, 127—133

Двойные системы $(LiOH)_2$ (I) — $Ba(NO_3)_2$ (II), $(NaOH)_2$ III — II, $(KOH)_2$ (**IV**) — **II**, **I** — $Sr(NO_3)_2$ (**V**), III — V и IV — V исследованы визуально-политермич. методом с изменениями для предотвращения карбонизации щелочей CO_2 воздуха (Докл. АН, СССР, 1951, 78). Изученные системы являются метастабильными диагоналями соответствующих взаимных систем. Указано на комплексообразующую роль гидроксила. В системе I—II соединения инконгруэнтны, в системах III—II и IV—II они конгруэнтны, в последней системе наблюдается расслоение. Подтверждается ранее высказанное автором положение, что во взаимных системах, образованных щел. и щел.-зем. металлами, сдвиг равновесия качественно может быть определен, исходя из места элементов в периодич. системе Менделеева. Т. Шашкина

45941. **Тройные системы $K_2Cl_2—Na_2SO_4—Na_2CO_3$ и $Na_2Cl_2—K_2SO_4—K_2CO_3$.** **Бергман А. Г., Семенцова А. К.,** Ж. неорган. химии, 1958, **3**, № 2, 393—402

Визуально-политермическим методом изучены системы $K_2Cl_2—Na_2SO_4—Na_2CO_3$ и $Na_2Cl_2—K_2SO_4—K_2CO_3$. Подтверждено существование соединения $2Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$. Уточнены границы объемов кристаллизации компонентов четверной взаимной системы Na, K||Cl, SO_4, CO_3. Д. Агеева

45942. **Исследования в области аномальных смешанных кристаллов.** **Иоффе Э. М.,** Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 29—32

На основании эксперим. данных по определению коэф. распределения в системах, состоящих из NH_4Cl и хлоридов тяжелых металлов (Fe, Cr, Mn, Cu, Ni, Cd и Co) (РЖХим, 1956, 53910; 1958, 13772), а также в неорганическо-органич. системах $Ba(NO_3)_2$ — метиленовая синь, K_2SO_4 — кристаль-понсо сделан вывод, что причиной образования аномальных смешанных кристаллов, по крайней мере в группе NH_4Cl, является не кристаллографич. сходство исходных в-в, как это имеет место при истинном изоморфизме, а структурная аналогия макрокомпонента и комплексных солей, образуемых макро- и микрокомпонентами. А. Золотаревский

45943. **Повторное определение равновесия в системе $MgO—H_2O$ и обсуждение предыдущих работ.** **Рой, Рой** (A re-determination of equilibria in the system $MgO—H_2O$ and comments on earlier work. **Roy Della M., Roy Rustum**), Amer. J. Sci., 1957, **255**, № 8, 574—583 (англ.)

Для уточнения кривой моновариантного равновесия $p—t$, разделяющей области брусита, периклаза и воды, р-ция $Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$ была заново исследована статич. методом с применением новой закалочной техники. Показано, что работа Кеннеди (РЖХим, 1957, 57031) содержит температурные ошибки и истинная кривая $p—t$ лежит на 40—50° выше. Авторы предполагают, что вода является хорошим катализатором для перевода метастабильных MgO или $Mg(OH)_2$ в стабильные крупнокристаллич. фазы. Л. Резницкий

45944. **Радиохимическое определение растворимости галогенидов серебра в воде и в растворах галогенидов натрия и комплексообразование галогенидов серебра с ионами галогенов.** **Лизер** (Radiochemische Messung der Löslichkeit von Silberhalogeniden in Wasser und in Natriumhalogenidlösungen und die Komplexbildung der Silberhalogenide mit Halogenionen. **Lieser K. H.**), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 1—3, 97—113 (нем.)

С применением радиоизотопов Ag^{110} и Ag^{111} определена растворимость (P) AgX (X—Cl (I), Br (II), J (III)) при 18° в H_2O и р-рах NaX следующих конц-ий (в *моль/л*): I $1 \cdot 10^{-4}$—2,0; II $5 \cdot 10^{-6}$—2,0; III $1 \cdot 10^{-7}$—2,0. P AgX в H_2O найдена равной (в *моль/л*): I $9{,}61 \cdot 10^{-6}$ (±1%); II $4{,}70 \cdot 10^{-7}$ (±1%); III $5{,}74 \cdot 10^{-9}$ (±3%). Результаты измерений P AgX в NaX для всех конц-ий табулированы и представлены в виде кривых P. Обсуждено влияние коэф. активности на P AgX. Путем колич. анализа кривых P установлено, что AgX являются слабыми электролитами и при малых конц-иях X^- в р-ре почти целиком находится в колл. состоянии; для более высоких конц-ий X^- характерно образование комплексных соединений $[AgX_2]^-$, $[AgX_3]^{2-}$ и в случае AgJ также $[AgX_4]^{3-}$. Расчетом констант диссоциации показано, что стабильность равнозначных комплексных соединений повышается от хлорида к йодиду. Г. Бабкин

45945. **О растворимости одно и двузамещенных арсенатов калия.** **Дюк-Може** (Sur la solubilité des orthoarséniates mono- et bipotassiques. **Duc-Maugé Cvrille**), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 7, 805—808 (франц.)

Изучены системы $KH_2AsO_4 — H_2O$ (I) и $K_2HAsO_4 — H_2O$ (II) при т-рах от —5 до 107° (I) и от —15 до 140° (II). В системе I найдена криогидратная точка (—2,9° и 15,5% безводной соли). На основании хода кривой растворимости до точки кипения ненасыщ. р-ра (105° и 45,5%) авторы отрицают существование моногидрата. В системе II авторами обнаружено гекса-, три- и моногидрат и безводн. соль со следующими точками: криогидратная точка —17° и 41,9% и точки перехода 17° и 62,9%; 66,5° и 74,9%; 84° и 78,7% соответственно трем гдиратам и безводной соли. Т. Шашкина

45946. **Двойные системы: азотная кислота — щелочные нитраты. I. Система $HNO_3 — KNO_3$. Сообщение 1. Диаграмма состояния. Сообщение 2. Давление пара в интервале от 0 до 20°. Термодинамические свой-**

ства. Потье, Потье (Zes binairesacide nitrique — nitrates alcalins. I. Système HNO_3—KNO_3 (mémoire). Equilibres liquide — solide. (2 mémoire). Tensions de vapeur entre 0° et 20° C. Propriétés thermodynamiques. Potier A., Potier J.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 11—12, 1317—1321, 1321—1325 (франц.)

1. Методом термич. анализа исследована диаграмма состояния системы HNO_3—KNO_3 в интервале от —80 до 50°. Обнаружены сольватные соединения $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ и $KNO_3 \cdot HNO_3$, последнее плавится инконгруэнтно, претерпевая при 31,3° перитектич. р-цию $KNO_3 \cdot HNO_3 \rightarrow$ $\rightarrow$ р-р + KNO_3.

2. Определены изотермы давления пара при 0, 5, 10 и 15° в системе KNO_3—HNO_3. Вычислены активности, хим. потенциалы энтропии и этальпии KNO_3 и HNO_3, энтропийный вклад $T \cdot S^{M}_{(HNO_3)}$ в энтальпии $h^{M}_{(HN_3O)}$ для различных конц-ий смесей и этальпий смешения. Теплота смешения меняет знак при 18 мол.% KNO_3.

Л. Резницкий

45947. Изотермы взаимной водной системы монофосфат аммония — нитрат натрия — вода при низких температурах —10, —15 и —20°. Шпунт С. Я., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1148—1159

В системе $NH_4H_2PO_4$ — $NaNO_3$ — H_2O двойные соли и твердые р-ры не образуются. Из изменения полей кристаллизации в зависимости от т-ры делается вывод, что $NaNO_3$ можно выделить упариванием р-ров системы, а $NH_4H_2PO_4$ — при кристаллизации.

С. Рубинчик

45948. Термодинамическое изучение сокристаллизации в системе KCl — RbCl — H_2O. Ратнер А. П., Макаров Л. Л., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 46—50

В целях эксперим. проверки ур-ний $D = \gamma_+'^{\nu_+'} / \gamma_+^{\nu_+} = x^{(S)} m_+'^{\nu_+'} \gamma_+^{\nu_+'} / m_+^{\nu_+} \gamma_+^{\nu_+} = D_0$, $D_0 = (a'_{L_0} / a_{L_0}) \exp \times \times (\mu_{0S} - \mu_S) / RT$, где $x^{(S)}$ — мол. доля микрокомпонента в твердой фазе; γ_+ и γ_+'—«практич.» коэф. активности ионов микро- и макрокомпонентов; D_0—«истинный» коэф. фракционирования; a_{L_0} и a_{L_0}' — соответственно ативности микро- и макрокомпонентов в насыщ. р-рах каждого из них в воде (в отсутствие другого компонента); μ_{0S} и μ_S — хим. потенциал микрокомпонента соответственно в его чистых кристаллах и в твердом р-ре при стандартном состоянии; m — конц-ия в молях на 1000 *г* воды; ν_+ и ν_+' — числа катионов, образующихся в воде при диссоциации солей микро- и макрокомпонентов; S и L — соответственно индексы твердой и жидкой фаз, изучена сокристаллизация в системе KCl — RbCl—H_2O методом изотермич. снятия пересыщения при длительном (~10 час.) интенсивном перемешивании. Для хим. анализа применялись изотопы Rb^{86} и K^{42}. Установлено, что хим. состояние ионов микрокомпонента Rb^+ в водн. р-ре значительно отличается от состояния ионов K^+: $\gamma_{K^+} / \gamma_{Rb^+} = (\gamma_{\pm KCl} / \gamma_{\pm RbCl})^2 \approx 4{,}4$, а хим. состояние RbCl в смешанном кристалле также сильно отличается от состояния RdCl в чистом кристалле. Смешанные кристаллы K(Rb)Cl близки (при 25°) по свойствам к регулярным р-рам.

М. Подоба

45949. Сорбционные свойства сплавов системы NH_4NO_3 — $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Крылова Н. И., Набиев М. Н., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Химия фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 3, 5—19 (рез. узб.)

Исследованы сорбционные свойства системы сплавов NH_4NO_3 — $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Для определения состава твердых фаз, находящихся в равновесии с р-ром, применялся метод Шрейнемакерса. Определены области расслоения в системе. Определены значения гигроскопич. точек в зависимости от состава при различных значениях относительной влажности. Сняты изотермы сорбции и десорбции паров воды сплавами в порошках на сорбционных весах в вакууме при 25° в зависимости от процента относительной влажности и построена треугольная диаграмма сорбционных свойств системы. В области расслоения системы образуются гидраты двойных солей $NH_4NO_3 \cdot (CaNO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $NH_4NO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$. В процессе сорбции происходит переход $NH_4NO_3 \cdot Ca(NO_3)_2$ в одно-, двух- и трехводн. гидраты, области существования которых зафиксированы.

А. Золотаревский

45950. Исследование системы $CaSO_4$ — $BeSO_4$ — H_2O. Решетникова Л. П., Новоселова А. В., Киркина Д. Ф., Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 2, 378—382

Методом изотермич. растворения изучена система $CaSO_4$ (I) — $BeSO_4$ (II) — H_2O при 25 и 75°. Р-ры с избытком твердой фазы в запаянных ампулах перемешивались в термостате в течение двух недель. Определение Be выполнялось объемным методом, Ca — методом меченых атомов. Установлено, что растворимость I в насыщ. р-рах II уменьшается при 25° в 6, а при 75° в 13 раз. Твердых р-ров в системе не обнаружено. Донная фаза при 25° содержит дигидрат I, который при 75° при содержании II > 2,25% переходит в I.

Д. Агеева

45951. Изучение двойных сульфатов титана и аммония, образующихся в системе TiO_2 — SO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O. Горощенко Я. Г., Андреева М. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1413—1419

Исследована растворимость в системе TiO_2 — SO_3 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O в области малых конц-ий воды. В системе образуются титансодержащие дозы следующего состава: α-$(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$; $(NH_4)_2Ti(SO_4)_3$; $2(NH_4)_2SO_4 \cdot 3TiOSO_4 \cdot Ti(SO_4)_2$; $3(NH_4)_2SO_4 \cdot 7TiOSO_4$ (I); $5(NH_4)_2SO_4 \cdot 2Ti(SO_4)_2$ (II) и $TiOSO_4$. Выявлены области кристаллизации двойных сульфатов. Соединения I и II получены впервые.

Резюме авторов

45952. Изучение взаимодействия между аммиаком и галогенидами двухвалентных металлов в водной среде. III. Растворимость хлористого кадмия в водно-аммиачных растворах. Уразов Г. Г., Киракосян А. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 6, 1332—1340

Исследована растворимость в системе $CdCl_2$ — NH_3 — H_2O при 0° и 25°. Показано, что при 0° кристаллизуются соединения $CdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 1{,}5H_2O$ и $CdCl_2 \cdot 6NH_3 \cdot 1{,}5H_2O$, а при 25° $CdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ и $CdCl_2 \cdot 5{,}5NH_3 \cdot 1{,}5H_2O$. Растворимость диаминокадмийхлоридов, по мнению автора, пропорциональна конц-ии аммиака в жидкой фазе и не зависит от т-ры. Свойства твердых фаз изучались методом кривых нагревания. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 73910.

Е. Банашек

45953. Физико-химическое изучение систем из солей морского типа. Лепешков И. Н., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 687—692

Обзор. Библ. 56 назв.

45954. Количественное исследование процессов осаждения. XV. Продолжение экспериментов по влиянию растворителя на растворимость галогенидов серебра и тиоцианата серебра с образованием комплексов. Кратохвил, Тежак. XVI. Изучение процесса осаждения умеренно растворимых йодатов металлов. Херак, Херак, Кратохвил, Тежак (Methorics of the precipitation processes. XV. Some further experiments on the influence of the solvent on the complex solubility of silver halides and silver thiocyanate. Kratohvil J., Težak B. XVI. A study of the precipitation of sparingly soluble metal iodates. Herak M. M., Herak M. J., Kratohvil J.,

Težak B.), Croat. chem. acta, 1957, **29**, № 2, 63—66; 67—72 (англ.; рез. сербо-хорв.)

XV. Изучалась растворимость AgCl, AgBr, AgJ и AgCNS в р-рах галогенидов или тиоцианатов в двойных изодиэлектрич. смесях воды с *н*-пропанолом, изопропанолом, этиленгликолем, глицерином и диоксаном. Методика работы описана ранее (Arhiv. kem., 1951, **23**, 200). Все измерения проводились при 20°. Повышение растворимости с образованием комплексов приблизительно одинаковое для изодиэлектрич. смесей вода-спирты независимо от того, какой спирт применяется. Диоксан оказывает несколько отличное действие. Полученные данные сравнивались с опубликованными ранее (сообщение XIV, РЖХим, 1958, 641).

XVI. Изучался процесс осаждения йодатов Ag, Pb и La из водн. р-ров электролитов и исследовались области конц-ий, в которых происходит их выделение в виде твердых фаз. Только в случае $AgJO_3$ конц-ии, при которых происходит осаждение, согласуются с данными других авторов (РЖХим, 1955, 26012; 1957, 22335, 50711). В р-рах с большим избытком комплексного иона металла, по-видимому, образуются ионы типа $[M_nJO_3]^{n-1}$. Во всех трех случаях существует различие между предельными конц-иями, при которых происходит осаждение, и ионными значениями растворимости. Кривые осаждения йодатов металлов имеют один максимум, величина которого лежит между значениями для растворимости с образованием комплексов при высокой конц-ии ионов металла и границей при низкой конц-ии. По резюме авторов

45955. **Растворимость ацетилена в винилацетате.** Гаспра, Паулех (Rozpustnost acetylénu vo vinylacetátu. Haspra J., Paulech J.), Chem. prumysl, 1957, 7, № 10, 569—570 (чешск.; рез. русск., англ.)

Измерялась растворимость ацетилена в винилацетате в интервале 0°—40° и парц. давлении ацетилена над р-ром 760 *мм* рт. ст. Связь между коэф. растворимости Бунзена α (кол-во объемов газа, приведенное к нормальным условиям, растворяющегося в одном объеме р-рителя при давлении ацетилена над р-ром, равном 1 *атм*) и абс. т-рой T можно выразить ур-нием: $\lg \alpha = 879{,}84/T - 1{,}9574$. Среднее отклонение между эксперим. значениями и вычисленными $\pm 0{,}04$ ед. α. Резюме авторов

45956. **Физико-химический анализ системы $(CH_3COO)_2Pb - CH_3COONa - CH_3COOH$.** Дейч А. Я., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 10, 2436—2437

Изучены вязкость, поверхностное натяжение и плотность системы $(CH_3COO)_2Pb - CH_3COONa - CH_3COOH$ (конц. р-ры солей в CH_3COOH). Солевые компоненты образуют соединение, которое сильно диссоциирует на компоненты. Из резюме авторов

45957. **Взаимодействие металлических хлоридов с органическими хлоридами. Часть I. Фазовые диаграммы по точкам замерзания систем $TiCl_4$ с некоторыми алкилхлоридами.** Лонгуэрт, Плеш, Ригби (The interaction of metal chlorides with organic chlorides. Part I. Freezing-point phase diagrams of titanium tetrachloride with some alkyl chlorides. Longworth W. R., Plesch P. H., Rigbi M.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 451—457 (англ.)

Термический анализ $TiCl_4$ (I) с некоторыми алкилхлоридами проведен с помощью высоковакуумной установки без смазки (описание металлич. кранов см. РЖХим, 1957, 23676). На кривых охлаждения точки перегибов определялись с точностью ± 0,5°. С CH_3Cl, CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ I образует простые эвтектич. системы с т-рой и составом (% органич. хлорида) эвтектики соответственно —97,0°, ~ 98%; —96,1°, 97,6%; —71,4°, ~ 81,0%. У ликвидуса фазовых диаграмм систем I с C_2H_5Cl, CH_3CHCl_2 и $(CH_3)_2CHCl$ наблюдаются перегибы; т-ра и состав эвтектик соответственно —138°, ~ 96%; —96,1°, 97,6%; —117°, 98%. Несмотря на максимумы на фазовых диаграммах, образования каких-либо соединений не обнаружено. Предполагается, что пики связаны с образованием сверхструктур. При исследовании прямого действия дневного света на смеси I с алкилхлоридами обнаружено образование $TiCl_3$. И. Васильева

45958. **Растворимость ксантогенатов и дитиофосфатов тяжелых металлов.** Оява, Оба, Симоидзака, Ямадзаки, Усуи (Ohyama Tadashi, Ohba Akira, Shimoizaka Junzo, Yamazaki Taro, Usui Shinnosuke), Тохоку, кодзан, J. Tohoku Mining Soc., 1957, **4**, № 1, 22—25 (японск.; рез. англ.)

Исследована растворимость ксантогенатов (I) и дитиофосфатов (II) Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Fe, Co и Ni. Исследовалось растворение осадков указанных солей, образующихся в водн. р-рах, содержащих анионы, которые дают комплексы с соответствующими ионами металлов. Растворимость зависит от произведения растворимости солей и от константы диссоциации комплексного иона. II более растворимы в воде, чем соответствующие I. Определены произведения растворимости ксантогенатов Ag, Ni и Zn. Результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами. Из резюме авторов

45959. **Растворимость йода в смесях бензола и четыреххлористого углерода.** Вуд, Файн, Айзаксон (The solubility of iodine in benzene — carbon tetrachloride mixtures. Wood Scott E., Fine Burton D., Isaacson Leonard M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1605—1611 (англ.)

Определена растворимость йода (I) в C_6H_6 (II), CCl_4 (III), а также смесях этих в-в при 20—60°. По данным о растворимости и давлению паров в системе II—III рассчитаны термодинамич. функции для бинарных систем, содержащих I, а также для тройной системы в гомог. области. Во всех расчетах в качестве независимой переменной величины принималась объемная доля $z_i = n_i V_i / V_0$, где $V_0 = \Sigma_{i=1}^{n} n_i V_i$, n_i и V_i — число молей и мол. объем компонента i. Для системы I—III избыточные энтропия и энтальпия смешения положительны во всем диапазоне конц-ий и практически не зависят от т-ры. Для системы I—II избыточная энтропия смешения отрицательна, а избыточная энтальпия смешения положительна. При расчете избыточной свободной энергии смешения для трехкомпонентной системы принималось, что во всем диапазоне гомог. р-ров равновесной твердой фазой является чистый I. Избыточная свободная энергия смешения ΔF описывается ур-нием $\Delta F/V_0 = \alpha z_1 z_2 + \alpha' z_1 z_2 (z_1 - z_2) + \alpha'' z_1 z_2 \cdot (z_1 - z_2)^2 + \beta z_1 z_3 + \beta' z_1 z_3 (z_1 - z_3) + \beta'' z_1 z_3 (z_1 - z_3)^2 + \gamma z_2 z_3 + \gamma' z_2 z_3 (z_2 - z_3) + \gamma'' z_2 z_3 (z_2 - z_3)^2$, где $\alpha, \alpha', \alpha'', \beta, \beta', \beta'', \gamma, \gamma'$ и γ'' — константы, для которых даются зависимости от т-ры. Определены значения констант равновесия р-ции образования эквимолекулярного комплекса I и II при разных т-рах. Найденные значения констант качественно согласуются с данными спектрофотометрич. измерений. В. Коган

45960. **Равновесие жидкость — жидкость в тройных системах. IV. Различные системы.** Раджа-Рао, Венката-Рао (Ternary liquid equilibria. IV. Various systems. Raja Rao M., Venkata Rao C.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 12, 659—666 (англ.)

Исследовано равновесие жидкость — жидкость в системах уксусная к-та — вода — гексан (при 31°), этиленгликоль — вода — *н*-бутанол (при 27°), этиленгликоль — вода — этилметилкетон и этилметилкетон — вода — циклогексан (при 30°). Взаимная растворимость и составы сосуществующих фаз определялись по описанному ранее (Othmer D. F. и др., Industr. and

Engng Chem., 1941, 33, 1240) методу. Состав, отвечающий критич. точкам, определялся по Трейбалу (Treybal R. E. и др., Industr. and Engng Chem., 1946, 38, 817). Построены бинодальные кривые и кривые распределения гликоля между водн. слоем и слоем органич. р-рителя. Анализ эксперим. и литературных данных (Laddha G. S., Smith J. S., Industr. and Engng Chem., 1948, 40, 494) для систем этиленгликоль — вода с *н*-пентанолом и *н*-гексанолом показывает, что при увеличении мол. веса спирта конц-ия гликоля в водн. слое растет. Проведено коррелирование эксперим. данных по Отмеру и Тобиасу и Ханду. Часть III см. РЖХим, 1958, 13779. С. Бык

45961. Растворимость актиномицина и его способность к образованию водородных связей. Эме, Цепф (Löslichkeit und Wasserstoffbrucken-Bindungsvermögen von Actinomycin. Oehme F., Zepf K. H.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 11, 732-733 (нем.)

Растворимость актиномицина (I) в смесях H_2O с диоксаном (II) имеет максимум при определенном соотношении H_2O и II (РЖХим, 1958, 31724). При растворении I в смеси H_2O и II образуется пересыщ. р-р, из которого при помешивании выпадают кристаллы I одной из двух модификаций, в зависимости от того, лежит состав р-рителя левее или правее состава, соответствующего максимуму растворимости I. Авторы считают, что сначала происходит растворение I с образованием водородных связей между молекулами I и полярного р-рителя, а затем из пересыщ. относительно соответствующей модификации I р-ра выпадают кристаллы. Добавление к р-рителю в-в, обладающих протонодонорными свойствами (фенол, гидрохинон, в меньшей степени бензиловый спирт), вызывает обратный переход I в р-р. Авторы указывают на прямую зависимость между определенным при измерении диэлектрич. констант максим. отклонением $\Delta\varepsilon$ и протонодонорным действием в-в. Аналогичное объяснение авторы дают явлениям, имеющим место при растворении I в чистых тетрагидрофуране и паральдегиде. Н. Афонский

45962. Исследование фракционированной экстракции эфедрина и псевдоэфедрина с помощью воды и бензола. Риус, Соле (Estudio sobre la extracción fraccionada de efedrina y pseudoefedrina mediante agua y benceno. Ríus R., Solé J.), An. Real. soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 12, 767—780 (исп.; рез. англ.)

С помощью диаграммы равновесия системы вода — бензол — эфедрин — псевдоэфедрин показано, до какой степени и в каких условиях может быть осуществлено отделение двух алкалоидов, присутствующих всегда вместе в эфедрине. Резюме авторов

45963 К. Азеотропия и полиазеотропия. Том I. Экспериментальная часть. Свентославский (Azeotropia i poliazeotropia T. I: Część doświadczalna. Świętosławski Wojciech. Warszawa, PWN, 1957, 272 s., il., 66 zł.) (польск.)

45964 Д. Молекулярные постоянные и некоторые физические свойства жидких бинарных смесей неэлектролитов. Обухова Е. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1957

45965 Д. Взаимодействие мочевины с солями в растворах и расплавах. Сулайманкулов К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ростовск. ун-т, Фрунзе, 1957

См. также: Фазовые переходы 45827, 46200, 49184. Термохимия 45619, 45620, 46138, 46143, 49200, 49224. Термодинамика: кристаллов 45711, 45748—45750, 45764, 45804; жидкостей, газов 45836, 45841 и растворов 46063. Уравнения состояния 45834, 45835, 45837, 46007, 46078. Равновесие 46079, 46211, 46212, 46218, 46222, 46236. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 45798, 45833, 46015, 46094; неорганич. 45729, 45731, 45800, 45807, 45816, 46088, 46090, 46091, 46201, 46220, 46221, 47491, 47493; органич. 46149, 46213, 46219, 47037. Приборы и методы 46508, 46511, 46524—46526, 46528, 49202. Термодинамика и кинетика р-ций изотопного обмена 45844. Энтропия хемосорбир. H_2 и адсорбции 46135, 46136. Теплопроводность 47009. Свободная энергия полимеров 49169

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

45966. Природа процессов столкновения в мономолекулярных реакциях. Мейхан (The nature of collisional processes in unimolecular reactions. Mahan Bruce H.), J. Phys. Chem., 1958, 62, № 1, 100—102 (англ.)

В схеме Линдемана мономолекулярного распада сложных молекул предполагается, что вероятность дезактивации при каждом газокинетич. столкновении близка к единице. С другой стороны, известно, что вероятность дезактивации низших возбужденных колебательных уровней порядка 10^{-4} — 10^{-6} даже для небольших квантов. Это несоответствие устраняется, если учесть возможность многоквантового перехода при столкновениях молекул. Вероятность такого перехода экспоненциально возрастает с числом колебательных степеней свободы, причем передаваемая энергия ΔE может быть малой. Для Fe_2O, напр., вероятность дезактивации $v = 1 \rightarrow v = 0(\nu_2)$ с одновременным возбуждением $v = 0 \rightarrow v = 1(\nu_3)$ на 2 порядка выше вероятности простой дезактивации $v = 1 \rightarrow v = 0(\nu_1)$. Эффективность, различных газов при мономолекулярном распаде NO_2Cl (РЖХим, 1958, 27941) приближенно соответствует теоретич. зависимости вероятности колебательной дезактивации (РЖХим, 1955, 18282). При этом нужно принять, что в результате одного столкновения переданная малая энергия $\sim$ 12 *см*$^{-1}$. Таким образом, скорость монораспада определяется процессами столкновений с малой передачей энергии. Е. Никитин

45967. Исследование кинетики реакций методом матричной изоляции. Диффузия в аргоне, *цис-транс*-изомеризации азотистой кислоты. Пиментел (Reaction kinetics by the matrix isolation method: diffusion in argon; *cis-trans* isomerization of nitrous acid. Pimentel George C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 62—64 (англ.)

Методом матричной изоляции (РЖХим, 1957, 14737) исследована диффузия NH_3 в твердом Ar и вращательная изомеризация HNO_2, являющейся конечной р-цией цикла: $NH_3 + h\nu \rightarrow NH + H_2$, $NH + O_2 \rightarrow HONO$ (*транс*), $NH + O_2 \rightarrow HONO$ (*цис*), $HONO$ (*цис*) $\rightarrow HONO$ (*транс*). Скорость изомеризации измерялась спектроскопически по изменению интенсивности полос 868 *см*$^{-1}$(*цис*) и 818 *см*$^{-1}$(*транс*) ИК-спектра поглощения. Для диффузии свободная энергия активации равна $\sim$2 *ккал/моль*. Энергия активации при 20° К для *цис-транс*-изомеризации в соответствии с принятой схемой оказывается гораздо меньше «обычной» величины (12 *ккал/моль*). Е. Никитин

45968. Распределение времен реакции при кинетических измерениях в ламинарном потоке. Уайлд (Reaction time distribution in laminar flow kinetic measurements. Wilde Kenneth A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1668—1669 (англ.)

При помощи найденного ранее распределения времен при ламинарном потоке (Bosworth R., Philos. Mag., 1948, 39, 847) вычислены эффективные константы скоростей моно- и бимолекулярных р-ций в потоке. Неучет параболич. распределения скоростей газа по сечению приводит к существенной ошибке при $kt_0 \geqslant 1$ (k — константа скорости, t_0 — миним. время р-ции).
Е. Никитин

45969. **Влияние обмена поступательной и колебательной энергий на радиационное излучение горячего газа.** Даус (Emission of radiation by a hot gas: effects of vibrational-translational energy exchange. Dows David A.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1430—1431 (англ.)

Предлагается метод определения колебательного времени релаксации, основанный на измерении абс. интенсивности в ИК-спектре испускания. Поскольку колебательные переходы при столкновении молекул и спонтанное излучение являются конкурирующими процессами, измерение интенсивности испускания в функции от давления позволяет определить колебательное время релаксации. При этом установка должна быть сконструирована так, чтобы вынужденными радиационными переходами можно было бы пренебречь.
Е. Никитин

45970. **Время жизни свободных радикалов. 1, 2.** Сида, Сёдзи, Кобунси, 1957, **6**, № 68, 579—582, № 69, 632—634 (японск.).

Обзор. Библ. 25 назв.

45971. **Изучение быстрых реакций при помощи масс-спектрометра.** Уэлле (Etude de réactions rapides au moyen du spectromètre de masse. Ouellet Cyrias), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 144—162 (франц.)

Описаны методы масс-спектрометрич. обнаружения свободных радикалов и изучения как гетерог. (при давл. 10^{-7} — 10^{-4} *мм* рт. ст.), так и гомог. (при более высоких давлениях) р-ций. Показано применение масс-спектрометра для изучения р-ций при пиролизе, горении, при прямом и сенсибилизированном фотолизе, в электрич. разряде.
Е. Франкевич

45972. **Исчезновение ионов H+ в водороде, ионизованном при атмосферном давлении.** Эрман, Венигер, Эрман (Disparition des ions H+ dans l'hydrogène ionisé sous la pression atmosphérique. Herman Renée, Weniger Schame, Herman Louis), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 9, 1179—1182 (франц.)

Экспериментально исследовано изменение во времени конц-ии ионов в H_2, ионизованном при атмосферном давлении сильным электрич. разрядом. Быстрое уменьшение плотности ионов H+ обнаружено по падению фосфоресценции. Общая конц-ия ионов регулярно уменьшается в области 5—25 μсек.
Из резюме авторов

45973. **Возбуждение окиси азота активным азотом.** Кауфман, Келсо (Excitation of nitric oxide by active nitrogen. Kaufman Frederick, Kelso John R.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1209—1210 (англ.)

Изучен эмиссионный спектр $N^{14}O$ и $N^{15}O$ в разряде. Сильно проявляются полосы β-NO и γ-NO. В системе для полос 0—8 и 0—9 изотопич. смещение равно 25 и 30А. При добавках $N^{15}O$ высокой изотопич. чистоты (>95%) к активному азоту (разряд в N_2) эмиссионный спектр NO больше чем на 95% принадлежит $N^{14}O$. Это доказывает следующий механизм образования возбужденных молекул NO^*: $NO + N \rightarrow N_2 + O$ (1), $O + N \rightarrow NO^* \rightarrow NO + h\nu$ (2). Появление NO^* при добавках NO к активному азоту вызывает изменение цвета спектра от оранжевого до голубого. Когда кол-ва N и NO равны, преобладает р-ция (1) и спектр обесцвечивается. При больших добавках NO вместо р-ции (2) развивается р-ция $NO + O \rightarrow NO_2$, что дает в спектре желто-зеленый континиуум.
А. Гагарина

45974. **Реакция активного азота с хлористым водородом.** Уайлс, Уинклер (The reaction of active nitrogen with hydrogen chloride. Wiles D. M., Winkler C. A.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 11, 1298—1303 (англ.)

Изучен распад HCl под влиянием активного азота (разряд в N_2) при т-рах 80—440° в струе при скоростях струи для HCl $1 \cdot 10^{-6}$ — $16 \cdot 10^{-6}$ *моль сек*$^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ для N_2. Предложен механизм: $HCl + N \rightarrow [H - Cl - N]$, $[H - Cl - N] + N \rightarrow H + Cl + N_2$ или $2[H - Cl - N] \rightarrow HCl + H + Cl + N_2$ с последующим образованием H_2 и Cl_2 при рекомбинации атомов H и Cl. Скорость распада HCl возрастает с увеличением т-ры до 200° и падает при >200°, а также при добавках H_2 и Cl_2. Последнее указывает на вторичные р-ции, которые приводят к регенерации HCl: $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$, $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$ (основная р-ция), $H + Cl + M \rightarrow HCl + M$.
А. Гагарина

45975. **Сечения некоторых реакций перезарядки.** Гхош, Шеридан (Cross sections of certain charge transfer reactions. Ghosh S. N., Sheridan W. F.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1436-1437 (англ.)

Определены сечения симметричных и несимметричных р-ций перезарядки: Cl_2^+, Cl_2 (1); CO^+, CO (2); NO^+, NO (3); O_2^+, O_2 (4); CO^+, CO_2 (5); Ar^+, CO (6); Ar^+, NO (7); Ar^+, CO_2 (8); Ar, CO^+ (9); CO_2^+, Ar (10) в интервале энергий 0—900 *эв*. Зависимость сечений σ от энергии для р-ций (1), (2) и (4) соответствует их симметричному характеру, т. е. падает с ростом энергии. Небольшое возрастание σ (5) и σ (3) с энергией, возможно, объясняется тем, что после перезарядки образуется возбужденный ион. Зависимость сечений р-ций (6)—(8) от энергий соответствует симметричным р-циям. Это означает, что в р-ции участвуют возбужденные ионы. Сечения обратных р-ций (9)—(10) монотонно возрастают в интервале энергий 100—800 *эв*.
Е. Никитин

45976. **О реакции азотистоводородной кислоты с атомарным водородом. К исследованию перехода $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ радикала NH.** Паннетье, Генбо (Sur la réaction de l'acide azothydrique avec l'hydrogène atomique. Contribution à l'étude de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ du radical NH. Pannetier Guy, Guenebaut Henri), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 10, 929—931 (франц.)

В спектре пламени $N_3H + H$ в области 3000—5500 А наблюдались известные полосы NH, принадлежащие переходам $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ и $^1\Pi \rightarrow {}^1\Delta$. Отсутствие мешающих полос OH и CN позволило уточнить положение *Q*-максимума полосы 2—1 перехода $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$. Кроме полос, принадлежащих NH, наблюдалась также интенсивная система полос в области 4200 А, приписанная радикалу NH_2. Обсуждается роль атомарного водорода в механизме образования NH_2.
В. Юнгман

45977. **Константы скорости при низких концентрациях. III. Реакции атомарного кислорода при фотолизе двуокиси азота при 3660 А.** Форд, Эндоу (Rate constants at low concentrations. III. Atomic oxygen reactions in the photolysis of nitrogen dioxide at 3660 A. Ford Hadley W., Endow Noboru), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 5, 1156—1160 (англ.)

В струе N_2 при комнатной т-ре и атмосферном давлении изучен фотолиз (3660 А) малых кол-в ($3{,}2 \cdot 10^{-9}$ — $1{,}33 \cdot 10^{-7}$ *моль/л*) NO_2, измерявшихся при помощи автоматически регистрирующих газоанализаторов (РЖХим, 1954, 31092; 1957, 51705). Квантовый расход NO_2 не зависит от исходной конц-ии NO_2 и уменьшается при добавлении к исходной смеси малых кол-в O_2 и, особенно, NO. Предложен следующий механизм фотолиза: $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$; $O + O_2 + M \rightarrow$

$\rightarrow O_3 + M$; $O + NO_2 + M \rightarrow NO_3 + M$ (3); $O \neq NO_2 \rightarrow NO + O_2$ (4); $O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$ (5); $NO_3 + NO \rightarrow 2NO_2$; $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$. Определены константы скоростей элементарных р-ций: $k_3 = 1{,}0 \cdot 10^{11}$ *л²/моль² сек*; $k_4 = 2{,}1 \cdot 10^9$ *л/моль сек* и $k_5 = 1{,}8 \cdot 10^{10}$ *л²/моль² сек*. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 35431.

Г. Королев

45978. Физико-химия концентрированного озона. III. Взрывное окисление азота в смесях с концентрированным озоном. **Кобозев Н. И., Лебедев В. П., Страхов Б. В., Зыкова Г. И.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2547—2550 (рез. англ.)

Исследована р-ция окисления азота при взрывном разложении O_3. Р-ция проводилась в стеклянной трубе диам. 42 и длиной 750 *мм* при общем давлении 25—150 *мм* рт. ст. Подрыв смеси производился искрой от трансформатора Тесла. Анализ обнаружил в конечных продуктах только NO_2, NO не обнаружен. С увеличением давления выход NO_2 растет и при 150 *мм* рт. ст. и оптимальном составе смеси N_2 и O_3 достигает 2%. Выход NO_2 зависит от содержания O_3 в смеси (максимум при 75% O_3 и 25% N_2) и заметно падает при небольших добавках O_2. Часть II см. РЖХим, 1958, 24431.

А. Чайкин

45979. Энергия активации в реакциях замещения атомов водорода. **Додд** (Activation energy of hydrogenabstraction reactions. Dodd R. E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 1353—1354 (англ.)

Энергии активации E_f (*ккал/моль*) и энергии диссоциации $D(R-H)$ р-ции $CF_3 + RH \rightarrow CF_3H + R$ для парафинов удовлетворяют соотношению $E_f = 0{,}45\, D(R-H) - 36$, которое аналогично соответствующему соотношению для метилрадикалов CH_3 (энергия активации E_m). В свою очередь, величины E_f и E_m удовлетворяют линейному соотношению $E_m - E_f = 6{,}4 - 0{,}64 E_f$.

Е. Никитин

45980. Относительные энергии активации отрыва первичного, вторичного и третичного атомов водорода метильными радикалами. **Райс, Вандерслайс** (The relative activation energies of removal of primary, secondary and tertiary hydrogen atoms by methyl radicals. Rice Francis Owen, Vanderslice Thomas A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 291—293 (англ.)

При 305—423° изучен пиролиз CH_3CD_3 (I), $(CH_3)_2CD_2$ (II) и $(CH_3)_3CD$ (III), инициированный добавками $(CH_3)_2N_2$ ($\sim 1\%$). Продукты пиролиза CH_4 и CH_3D анализировать масс-спектрометрически. Отношение $[CH_4]:[CH_3D]$ не зависит от конц-ии $(CH_3)_2N_2$ ($\leqslant 5\%$) в смеси. Предполагается, что р-ции $CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R$ (1) и $CH_3 + RD \rightarrow CH_3D + R$ (2) (где RH=RD=I, II или III, H — первичный, D — первичный, вторичный или третичный атом) являются единственными источниками CH_4 и CH_3D соответственно. Из температурной зависимости $[CH_4]:[CH_3D]$ получены следующие значения для разностей энергий активации (E) р-ций (1) и (2): при RH = RD = I $E_2 - E_1 = \Delta E = 0{,}6$ *ккал/моль*; $\Delta E_{II} = 1{,}7$ *ккал/моль*; $\Delta E_{II} = 2{,}3$ *ккал/моль*. В предположении, что ΔE в случае, когда H и D оба являются вторичными, или же третичными, не отличается от ΔE_I рассчитаны ΔE для р-ций отрыва радикалом CH_3 первичного и вторичного ($\Delta E = 2{,}3$ *ккал/моль*), а также первичного и третичного ($\Delta E = 2{,}9$ *ккал/моль*) атомов H от молекулы углеводорода.

Г. Королев

45981. О кинетических закономерностях высокотемпературного крекинга этана. **Бродский А. М., Калиненко Р. А., Лавровский К. П., Титов В. Б.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 5, 789—792

Продуктами суммарного крекинга этана, исследованного при 800—900° при времени р-ции 0,5—0,005 сек. в условиях полного перемешивания реакционной смеси, являются C_2H_4, CH_4, H_2, CO_2. Константа скорости крекинга равна 0,54 при 770°, 7 при 838° и 31 сек.$^{-1}$ при 890°. Энергия активации р-ции растет в исследованном интервале т-р от 68 до 82,0 *ккал/моль*. Эффект самоторможения не наблюдается. Добавляя к исходному этану метан, меченный C^{14}, авторы нашли в продуктах крекинга в кол-вах $\sim 0{,}1\%$ дивинил, бутилен, следы изобутана, пропилен и пропан.

Ф. Дьячковский

45982. О кинетике и механизме распада тетраметилэтилена. **Степухович А. Д., Никитин Е. Е.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2400—2402 (рез. англ.)

Предложен механизм термич. распада $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ (I), объясняющий уменьшение процента распада с ростом давления. Распад I происходит через последовательные радикальные р-ции (активный центр — CH_3) с гетерог. зарождением активных центров.

Е. Никитин

45983. Кинетика термического распада хлоргептоксида в газовой фазе. **Фиджини, Колочча, Шумахер** (Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorheptoxyd. Figini R. V., Coloccia E., Schumacher H. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1958, 14, № 1-2, 32—48 (нем.)

Манометрически изучена кинетика р-ции $Cl_2O_7 = Cl_2 + 3{,}5\ O_2 + 63{,}4$ *ккал* (1) при 100—120° и давлениях Cl_2O_7 $p = 1{,}5 - 80$ *мм* рт. ст. в пирексовых и кварцевых реакционных сосудах в присутствии добавок O_2, Cl_2, F_2 и без добавок. Скорость р-ции (1) не зависит от материала стенки реакционного сосуда, а также от отношения поверхности к объему, что указывает на ее гомог. характер. Константы скорости (k), рассчитанные по мономолекулярному закону, не меняются по ходу превращения и возрастают с увеличением давления; следовательно, суммарная эффективность (ε) продуктов р-ции (1) как третьей частицы практически равна ε исходного Cl_2O_7. Экстраполированное к $p = \infty$ значение k равно: $k_\infty = 4{,}5 \cdot 10^{15} \exp(-32900/RT)$ сек.$^{-1}$. При уменьшении p от ∞ до 1 *мм* рт. ст. k падает в 2 раза. Для O_2 и Cl_2 ε в 4,5 раза ниже, чем для Cl_2O_7. В присутствии добавок F_2 90—95% Cl_2O_7 превращается в $FClO_2$ и $FClO_3$. По мнению авторов, первичным актом р-ции (1) является р-ция: $Cl_2O_7 \rightarrow ClO_3 + ClO_4$. В условиях опыта ClO_3 и ClO_4 распадаются с образованием ClO_2. Далее предполагаются р-ции: $ClO_2 + F_2 \rightarrow FClO_2 + F$; $F + Cl_2O_7 \rightarrow FCl_2O_3 + ClO_4$; $FClO_2 + ClO_4 \rightarrow FClO_3 + ClO_3$. Зависимость k от p обсуждена с точки зрения теории мономолекулярных р-ций.

Г. Королев

45984. Кинетическое исследование механизма медленного окисления уксусного и пропионового альдегидов в газовой фазе. Часть II. **Комб, Никлоз, Летор** (Contribution à l'étude cinétique du mecanisme d'oxydation lente des aldéhydes acétique et propionique gazeux. Deuxième partie. Combe A., Niclause M., Letort M.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1955, 10, № 8, 929—965 (франц.)

Изложение представлений авторов в области медленного окисления. Часть I см. РЖХим, 1957, 33967.

В. Щекин

45985. Химическая реакция в жидкой фазе. **Вуд, Саддаби** (Chemical reaction in the liquid phase. Wood J. L., Suddaby Arthur), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1437—1448 (англ.)

Следуя диффузионной теории хим. р-ций Крамерса (Kramers, Physica, 1940, 7, 284), авторы развивают теорию р-ций в жидкой фазе. Разобран приближенный способ интегрирования стационарного ур-ния Крамерса — разложение в ряд по отрицательным степеням коэф. вязкости. В случае, когда энергия актива-

ции гораздо больше kT, а взаимодействие нормальных координат, обусловленное окружающей средой, мало, развитая теория приводит к результатам, вытекающим из теории переходного состояния. Таким образом, кинетика р-ций в жидкостях может рассматриваться методами стохастич. процессов, которые удовлетворительно описывают явления релаксации, диффузии и переноса. Е. Никитин

45986. **О равновесии ассоциации в смесях двух- и трехфункциональных соединений. Альтенбург** (Über Assoziationsgleichgewichte in Gemischen von bi- und trifunktionellen Substanzen. Altenburg Kurt), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 5—6, 350—354 (нем.)

В предположении, что при ассоциации две 3-функциональные молекулы эквивалентны трем 2-функциональным, выведено ур-ние для равновесия ассоциации в смесях 2- и 3-функциональных соединений $n_0/K = f(f-1)/(1+fc/2)^2$, где n_0 — конц-ия отдельных молекул, c — конц-ия 3-функциональных групп, K — константа действия масс, f — кратность. При $c = 2(K/n_0)^{1/2}$ все молекулы смеси образуют одну сверхмолекулу. Эксперим. применение полученного ур-ния см. РЖХим, 1957, 50840. А. Ревзин

45987. **Определение константы скорости реакции первого порядка по измерению проводимости раствора. Грант, Хэмм** (Conductometric determinations of the rate constant of first-order reactions. Grant David M., Hamm Randall E.), J. Phys. Chem., 1958, **62**, № 1, 118—119 (англ.)

В р-ре, в котором протекает р-ция 1-го порядка, изменяющая сопротивление, проводимости L во время t и $t+\tau$ связаны соотношением $L(t) - L(t+\tau) = \mathrm{const}\cdot\exp(-kt)$, в котором k является константой скорости изучаемой р-ции. Предлагается прямое измерение величины $L(t) - L(t+\tau)$, основанное на мостиковой схеме. Е. Никитин

45988. **Установление механизмов реакций с помощью решения дифференциальных уравнений на электроинтеграторе. Эггерс** (Aufklärung von Reaktionsmechanismen durch Lösung von Differentialgleichungen mittels einer Integrieranlage. Eggers J.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 9, 1210—2115 (нем.)

Экспериментальные данные по р-ции окислительного сочетания с образованием красителей цветной фотографии обработаны с помощью электроинтегратора. Приближенные величины констант скоростей k отдельных р-ций подавались в машину, и величины неизвестных k варьировались до совпадения вычисленных кривых с экспериментальными. Для р-ций при pH 7,6 предложена схема: производное *п*-фенилендиамина (I) + $K_2S_2O_8 \rightarrow$ семихинондиимин (II) (1); II + $K_2S_2O_8 \rightarrow$ хинондиимин (III) (2); I + III $\rightleftarrows$ 2 II (3); III + $OH^- \rightarrow$ хинонмоноимин + NHY_1Y_2 (4); III + составляющая красителя (IV) $\rightarrow$ краситель (V) (5). Равновесие (3) в ходе р-ции не достигается. Расчет возможен только для IV, имеющих кислый заместитель X в месте сочетания и образующих V с внутримолекулярным отщеплением HX. Найдены следующие величины k (*л/моль сек*): $k_1 = 10$, $k_2 = 46$, $k_3 = 19\,200$, $k_3 = 4800$, $k_4 = 6000$, $k_5 = 60$ (для IV = 1-окси-4-бромнафтокислоты 2). В избытке IV максим. скорость образования V достигается при максим. конц-ии III. При pH ~ 9 необходимо принимать во внимание зависящую от pH протонную диссоциацию II с образованием радикала II наряду с наличием иона II. Для радикала II $k'_{-3} \approx 10^{-6}$ при pH 8,25. А. Ревзин

45989. **Электростатические, полярные и стерические факторы при кислотном гидролизе дипептидов. Мартин** (Electrostatic, polar, and steric factors in the acid hydrolysis of the dipeptides. Martin R. J. L.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 3, 256—267 (англ.)

Рассмотрены литературные данные по кинетике кислотного гидролиза дипептидов. Приведены доказательства в пользу механизма р-ции, по которому в 1-й стадии протон обратимо присоединяется к атому N в пептиде, а в стадии, лимитирующей скорость р-ции, происходит бимолекулярное замещение молекулой H_2O у карбонильного атома C образовавшегося амидного катиона. Предложена пространственная модель переходного комплекса. Показано, что при замещении в глицилглицине у глицильного атома C на скорость замещения H_2O влияют главным образом стерич. факторы, а для глицинного атома C основное влияние на скорость образования амидного катиона и замещения H_2O оказывают полярные факторы. Нуклеофильные заместители уменьшают скорость р-ции, так как препятствуют приближению электронов к пептидному атому N; этот эффект преобладает над увеличением конц-ии амидных катионов. Электрофильные группы влияют в противоположном направлении. А. Ревзин

45990. **Кинетика реакции обмена серебро (1+)-серебро (2+). Гордон, Уол** (Kinetics of the silver (I)-silver (II) exchange reaction. Gordon Barry M., Wahl Arthur C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 273—276 (англ.)

Кинетика р-ции обмена Ag между Ag_2O и AgO изучалась в р-рах $HClO_4$ с помощью Ag^{110} при —14,8 и 11,4°. Описана методика измерения скорости р-ций, протекающих за 0,1—1 сек. Скорость р-ции $R = k[Ag^{2+}]^2$. В 5,87 F $HClO_4$ энергия активации 12,5 ± ± 1,2 *ккал/моль*, энтропия активации 1 энтр. ед. В интервале $[HClO_4]$, равном 3,94—5,89 F, R обратно пропорциональна $[HClO_4]^4$. Авторы считают, что скорость обмена лимитируется скоростью при равновесии р-ции $Ag^{3+} + Ag^+ \rightleftarrows 2Ag^{2+}$, в которой участвует гидролизованная форма Ag^{2+}. Показано, что константа скорости прямого переноса электрона от Ag^+ к Ag^{3+} < 10 F сек$^{-1}$. А. Ревзин

4991. **Кинетика диспропорционирования Pu (5+). Рабидо** (The kinetics of the disproportionation of plutonium (V). Rabideau Sherman W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6350—6353 (англ.)

Кинетика диспропорционирования (Д) PuO_2^+ в р-рах HCl_4 (с ионной силой, равной 1) изучена при 10—35° по методике, описанной ранее (РЖХим, 1955, 18346). PuO_2^+, свободный от Pu(3+) и Pu(4+), синтезирован восстановлением PuO_2^{2+} ионами J^-. Д следует 1-му порядку по $[H^+]$, что, по мнению авторов, обусловлено наличием следующих элементарных стадий; $PuO_2^+ + H^+ \rightleftarrows Pu(O)OH^{2+}$ (I); $PuO_2^+ + I \rightarrow PuO_2^{2+} + Pu(O)OH^+$ (II) (медленно); II $\rightarrow$ стабильные соединения Pu(4+). Энергия активации Д равна 19,6 *ккал/моль*, энтропия активации 5,8 *ккал/град*. Константа скорости (k_1) Д при переходе от р-рителя H_2O к D_2O при 25° возрастает от 13 до 15,4 *л/моль час*. Изучена кинетика Д Pu (5+), образующегося в р-ре Pu (6+) при спонтанном восстановлении его под действием собственного α-излучения: Pu (6+) + α $\rightarrow$ Pu (5+) ($k_\alpha = 6{,}25\cdot10^{-4}$ час$^{-1}$); результаты согласуются с полученными для Pu(5+) синтезированного восстановлением Pu(6+) ионами J^- (k_1 = = 15 *л/моль час*). Г. Королев

45992. **Обмен в системе Ce*(3+) — Ce(4+), индуцированный перекисью водорода. Сиглер, Мастерс** (The hydrogen peroxide — induced Ce*(III) — Ce(IV) exchange system. Sigler Paul B., Masters B. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6353—6357 (англ.)

Изучена кинетика обмена Ce(3+) — Ce(4+) в присутствии H_2O_2 и $Ce^{144}(3+)$ в 0,8 н. H_2SO_4 в присут-

ствии H_2O_2. Подача H_2O_2 в систему велась с постоянной скоростью в течение всего опыта. Скорость восстановления Ce(4+) определялась спектрофотометрически. Для разделения Ce(3+) и Ce(4+) последний экстрагировался из пробы три-*н*-бутилфосфатом (I), экстракт отмывался от Ce(3+) посредством 6 н. HNO_3, затем Ce(4+) извлекался из I 1 *M* H_2SO_4 и определялась уд. активность образца. В отсутствие H_2O_2 константа скорости обмена при 0° 0,42 при 10° 1,16 *лмоль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$. Данные по кинетике обмена, индуцированного H_2O_2, обработаны в предположении, что процесс идет по схеме $H_2O_2 + Ce(4+) \rightleftarrows H^+ + HO_2$ (константы скорости k_1, k_{-1}); $HO_2 + Ce(4+) \rightarrow H^+ + O_2 + Ce(3+)$ (k_2). Отношение k_{-1}/k_2 при 0° 0,129 и не меняется заметно при переходе к 10°. Ионы Ag^+, Tl^+ и Fe^{3+} не влияют на скорость индуцированного обмена и не увеличивают скорость накопления Ce(3+), что, по-видимому, связано со значительно меньшей скоростью их взаимодействия с HO_2 по сравнению с Ce(3+) и Ce(4+). Д. Кнорре

45993. Катализ солями меди при окислении воздухом соединений урана в карбонат-бикарбонатном растворе. Клиффорд (Copper salt catalysis of the air oxidation of reduced uranium compounds in carbonate-bicarbonate solutions. Clifford Warren E.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 1, 245 (англ.)

Скорость растворения U_3O_8 в р-ре 0,5 *M* Na_2CO_3 — 0,5 *M* $NaHCO_3$, продуваемом воздухом, увеличивается в ~7 раз при введении 25 *мг/л* $CuSO_4$ и в 14 раз при совместном введении в систему $CuSO_4$ и 0,1 н. NH_4OH. Автор объясняет действие соли Cu образованием медно-карбонатного комплекса, который катализирует окисление U_3O_8. Соли Co, Mg, Tl, V тоже являются катализаторами, но более слабыми, чем Cu. Л. Обухова

45994. Спектрофотометрическое исследование кинетики разложения мурексида в кислых растворах. Рамая, Гупта, Вишну (Spectrophotometric investigation on the kinetics of decomposition of murexide in acid solutions. Ramaiah N. A., Gupta S. L., Vishnu J.), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 3, 189—195 (англ.)

Кинетика разложения мурексида (I) в кислых р-рах исследована спектрофотометрически при 530 *мμ*. Оптич. плотность I уменьшается необратимо во времени по закону р-ции 1-го порядка. Соответствующая константа скорости *k* зависит от конц-ии *c* сильных к-т (HCl, HBr, HNO_3) и следует ур-нию *k* (мин.$^{-1}$) = $=2{,}56 \cdot 10^{-3}$ *c*; *k* также зависит от конц-ии I. Влияние нейтр. солей на *k* незначительно. Из резюме авторов

45995. Буферные растворы фенолов со стерическими препятствиями. Применение к определению скоростей амидирования этилхлорформиата. Холл (Sterically hindered phenolic buffers. Application to determination of rates of amidation of ethyl chloroformate. Hall H. K., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5439—5441 (англ.)

Соли диортозамещенных фенолсульфоновых к-т использованы для приготовления буферных водн. р-ров (pH 2,75—9,0) для амидирования этилхлорформиата (I). Заместители Br, Cl, NO_2, SO_3^-, изменяющие величину p*K* фенолов, одновременно препятствуют р-ции ацилирования OH-группы фенола хлорформиатом. Скорость р-ции I с различными аминами измерялась по уменьшению конц-ии I. Из полученных значений рассчитаны константы скорости 2-го порядка k_2 с использованием конц-ий свободных аминов, найденных с учетом pH р-ра и p*K* аминов. Получены следующие приближенные значения k_2 (*лмоль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$): для пиперидина, пирролидина, гексаметиленимина 10^2, для морфолина, тиоморфолина, 1-карбэтоксипиперазина, 1-бензоилпиперазина, 1-толилпиперазина, *н*-бутиламина, бензиламина, неопентиламина, 2-метилпиперидина 10^4, для *втор*-бутиламина 10, для *трет*-бутиламина 1. Изменение в скоростях связывается со стерич. влиянием замещающих групп в аминах. А. Шилов

45996. Относительные скорости мутаротации тетра-O-метил-α-D-глюкозы в H_2O и D_2O и механизм реакции. Чаллис, Лонг, Поккер (Relative rates of mutarotation of tetra-O-methyl-α-D-glucose in H_2O and D_2O and the mechanism of the reaction. Challis B. C., Long F. A., Pocker Y.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4679—4681 (англ.)

Поляриметрически изучена кинетика и определены константы скорости *k* (набл.) (сек$^{-1}$) мутаротации (M) 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозы в H_2O и D_2O. Константа скорости спонтанной р-ции k_{H_2O} измерена при pH 4,7 и равна $3{,}44 \cdot 10^{-4}$ в H_2O и $1{,}065 \cdot 10^{-4}$ в D_2O. Константа кислотно катализированной M $k_H = (k(\text{набл.}) - k_{H_2O})/[H^+]$ равна в H_2O 48,3, в D_2O 36,7 *лмоль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$. Отношения $k_{H_2O} / k_{D_2O} = 3{,}23$, $k_H / k_D = 1{,}31$. По мнению авторов, лимитирующей стадией является процесс HO — C — C — C — C — C — OH$^+$ (I) + H_2O → HO — C — C — C — C — C = O + H_3O^+ (1) (константа скорости k_m^H) и аналогичная р-ция в D_2O. Равновесная конц-ия I в H_2O меньше, чем в D_2O, что должно благоприятствовать р-ции в D_2O, однако р-ция (1) должна идти медленнее в D_2O, так как она идет с разрывом связи OD, и если $k_m^H / k_m^D > 3$, то этот эффект может привести к $k_H / k_D > 1$. Д. Кнорре

45997. О кислотно-основном катализе реакций изотопного обмена водорода. Шатенштейн А. И., Звягинцева Е. Н., Яковлева Е. А., Израилевич Е. А., Варшавский Я. М., Ложкина М. Г., Веденеев А. В., Пробл. кинетики и катализа, 1957, 9, 218—233. Дискус., 274—280

Обзор. Библ. 52 назв.

45998. Влияние растворителя на реакцию *п*-замещенных α-хлортолуолов с тиосульфатом. Фукс (Solvent effects in the reaction of *p*-substituted α-chlorotoluenes with thiosulfate. Fuchs Richard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6531—6533 (англ.)

Кинетика р-ции α-хлортолуола (I), α-хлор-*п*-нитротолуола (II), α-хлор-*п*-изопропилтолуола (III) и α,*п*-дихлортолуола (IV) с $Na_2S_2O_3$ изучалась при 30° в смеси 60% *бис*-2-метоксиэтилового эфира с 40% воды и 60% этилового спирта с 40% воды путем йодометрического определения непрореагировавшего $Na_2S_2O_3$ по ходу р-ции. Бимолекулярные константы скорости р-ции 1-й смеси k_D, 2-й смеси k_E (*л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ 10^3) и их отношение k_D / k_E равны соответственно для II 26,0; 9,61; 2,71; для IV 12,0; 7,31, 1,64; для I 7,10; 5,35; 1,33; для III 7,95; 8,35; 0,95. Наблюдается линейная зависимость между k_D / k_E и σ-функцией Гаммета для заместителя стоящего в *п*-положении. Д. Кнорре

45999. Скорость гидролиза хлорацетамида в водной кислоте. Сундарараджан, Волд (The rate of hydrolysis of chloroacetamide in aqueous acid. Soundararajan Sundaresa, Yold Marjorie J.), Proc. Indian Acar. Sci., 1957, **A46**, № 4, 303-308 (англ.)

Кинетика гидролиза хлорацетамида изучалась при 40 и 50°. В присутствии 0,3 н. H_2SO_4 р-ция следует 2-му порядку, энергия активации 16,1 *ккал/моль*. Энтропия активации —54,1 энтр. ед. увеличивается с уменьшением кислотности р-ра. Результаты согласуются с высказанными ранее (РЖХим, 1957, 53712) предположениями о влиянии дипольного момента на скорость р-ции гидролиза связи C—N. А. Ревзин

46000. **Кинетика термического разложения *трет* бутилгидроперекиси, растворенной в додекане. Морс** (Kinetic studies on the thermal decomposition of *t*-butyl hydroperoxide in dodecane solution. Morse B. Kathloeen), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3375—3380 (англ.)

Начальная стадия термич. распада (ТР) *трет*-бутилгидроперекиси (I) в додекане при 98,5 следует 1-у порядку. Кислород оказывает ингибирующее действие; при удалении выделяющегося при р-ции O_2 током He скорость р-ции сильно увеличивается. Начиная с 30% превращения I наблюдается заметное ускорение ТР I в отсутствие O_2. Главным продуктом 1-й стадии (до 30% глубины р-ции) является *трет*-бутиловый спирт. на 2-й стадии образуется ацетон. Добавки ингибиторов уменьшают скорость ТР I на поздних стадиях р-ции и не влияют на скорость 1-й стадии. Автор считает, что 1-я стадия р-ции не является цепной, а 2-я происходит цепным путем с участием алкильных радикалов. Ингибирующее действие O_2 объясняется его взаимодействием с радикалами р-рителя X, конкурирующим с р-цией $X + ROOH \rightarrow XH + RO_2$. Образование ацетона, по мнению автора, происходит не через радикалы RO, а через радикалы RO_2. Энергия активации 1-й стадии оценена равной 30,7 *ккал/моль*. З. Майзус

46001. **Распад диазоаминобензола в растворах. Окавара Макото, Ямадзаки Кува, Имото Хидэдзу**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 12, 991—994 (японск.)

Определены константы скорости и энергии активации р-ции распада производных диазоаминобензола (I) (*n,n'*-заместители: C_2H_5O, CH_3, H, Cl, NO_2) в р-ре парафина при 140—180°. Исследовано влияние р-рителей (парафин, $C_6H_5NO_2$, тетралин, $C_6H_5NH_2$) на скорость распада I при 150° (скорость р-ции определялась по выделению N_2). Добавки эквимолекулярных кол-в (относительно I) органич. к-т (пальмитиновая, бензойная к-ты), дибензимидазола, дисульфида или меркаптобензимидазола заметно ускоряют распад I, добавки фенолов (C_6H_5OH, β-нафтол, 4,2,6-$CH_3Br_2C_6H_3OH$ и т. д.) или анилина увеличивают начальную скорость распада, но общее кол-во выделенного N_2 в присутствии этих добавок уменьшается.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 12878. Katsuya Inoue

46002. **Изучение кинетики реакции между амидами и формальдегидом. Угельстад, Йонге** (A kinetical investigation of the reaction between amides and formaldehyde. Ugelstad J., Jonge J de). Recueil trav. chim., 1957, 76, № 11, 919—945 (англ.)

Изучена кинетика р-ции $RCONH_2$ (I) + CH_2O (II) ⇄ $RCONHCH_2OH$ (III), где R — C_6H_5, C_2H_5, CH_2Cl и NH_2. Прямая р-ция следует 2-му, обратная — 1-му порядку как в кислых, так и в щел. р-рах. Константы скорости прямой (k_1) и обратной (k_2) р-ций увеличиваются в ряду $C_2H_5 < C_6H_5 < CH_2Cl$; k_1/k_2 почти не зависит от R и pH. Р-ция катализируется ионами H_3O^+ и OH^-, причем действие OH^- на k_1 сильнее, чем H_3O^+, и увеличивается в том же ряду R. При постоянном pH k_1 и k_2 (кроме R—NH_2) пропорциональны конц-ии буферного р-ра и не зависят от $a = [HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$, причем каталитич. константа увеличивается с ростом силы к-ты, составляющей буферный р-р. Для R — NH_2 скорость увеличивается с ростом a и подвержена действию общего кислотного и основного катализа. Энергия активации для R—C_6H_5 в кислых р-рах по k_1 18,5 по k_2 23,5, теплота р-ции — 5 *ккал/моль*; для R—NH_2 в кислых и щел. р-рах эти величины соответственно равны 13, 19 и —6. Авторы считают, что с амидами реагирует только дегидратированная форма II и что связь C—N образуется за счет электронной пары атома N в I. При катализе к-тами активируется молекула II, основаниями — молекула I. Молекула R—NH_2 реагирует в нейтр. форме, имеющей бо́льшую электронную плотность при атоме N, другие I реагируют в ионной форме. С ростом $[OH^-]$ величина k_2 увеличивается только до некоторого предела, выше которого рост OH^- не влияет на k_2. При этом константа диссоциации III как к-ты для разных R изменяется от $2 \cdot 10^{-15}$ до $13 \cdot 10^{-15}$ *моль/л*. А. Ревзин

46003. **Влияние растворителя на реакции фенола с формальдегидом. Манака** (Manaka Kazuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1436—1439 (японск.)

46004. **Скорости горения газов и элементарные газовые реакции при высокой температуре. Ямадзаки** (Yamazaki Kiroku), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 2, 89—93 (японск.)

46005. **Испарение капель при горении в воздушном потоке. Селиванов** (Випаровування крапель при горінні в повітряному потоці. Селіванов Є. Д.), Наук. зап. Херсонськ. держ. пед. ин-т, 1956, вип. 7, 25—36 (укр.)

Испарение капель C_6H_6, ксилола, C_2H_5OH, авиационного и автомобильного бензина и керосина при горении их на шарообразном подвесе, обтекаемом потоком воздуха, изучено при 25° и скоростях (v) потока 0—0,4 *м/сек* путем фотографирования горящей капли кинокамерой (8 кадров в 1 сек.). Скорость превращения следует ур-нию $-dS/dt = C$, где S — поверхность капли, а C — константа, зависящая от природы горючего, т-ры капли, скорости и т-ры потока. Объемная скорость испарения капли $dv/dt = -Cr/t$ или $dv/dt = A\sqrt{S_0 - Ct}$, где r — радиус, S_0 — исходная поверхность капли, A — константа. При $v < 0{,}25$ *м/сек* пламя охватывает каплю полностью, т-ра ее близка к т-ре кипения, факел пламени коптящий, время жизни (τ) капли уменьшается с ростом v. При $0{,}25 < v < 0{,}3$ *м/сек* пламя охватывает лишь половину поверхности капли и τ мало отличается от τ при $v = 0$. При $v > 0{,}3$ *м/сек* пламя почти отрывается от капли, вследствие чего т-ра ее падает значительно ниже т-ры кипения и τ сильно увеличивается с ростом v, причем происходит неполное выгорание капли, так как с уменьшением радиуса ее по мере выгорания скорость испарения уменьшается и горение прекращается из-за падения конц-ии горючего в газовой фазе ниже критической. Для полного выгорания капли при $v > 0{,}3$ *м/сек* необходимо нагревание потока. В нагретом потоке, а также в потоке при комнатной т-ре при достаточно высокой скорости имеет место перемещение зоны горения в область, где скорость движения фронта пламени равна v, что приводит к отрыву пламени от капли и появлению парашютообразного факела, висящего над каплей. Г. Королев

46006. **Исследования с баллистическим маятником для объяснения протекания детонации у предохранительных взрывчатых веществ. Рот** (Versuche mit einem Stoßpendel zur Aufklärung des Detonationsablaufes bei Wettersprengstoffen. Roth J. F.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 5, 643—650. Diskuss., 650—651 (нем.)

Измерялся импульс детонационной волны с помощью баллистич. маятника, на который прикреплялась навеска в-ва для слабых взрывов, и с помощью пружинного маятника для сильных взрывов. При работе с непрочными оболочками, в которых заключено взрывчатое в-во (ВВ), наблюдается 2-ступенчатая детонация для ВВ, содержащих до 10% нитроглицерина (I). Для составов с 12,5% I и для ВВ с 10% I, заключенных в прочную оболочку, примеси солей начинают частично реагировать в детонационной волне, что увеличивает детонационный импульс. С помощью

баллистич. маятника исследовалось ослабление волны при прохождении через воздушную прослойку. Импульс в случае распространения ударной волны в открытом пространстве падал гораздо быстрее, чем в случае, когда волна запускалась в трубу. Исследовалась передача детонации через песочную набивку и в трубах через воздух. В последнем случае передача детонации от ВВ, дающих большой процент твердых продуктов, затрудняется образованием твердого защитного слоя из продуктов на заряде, в который передается детонация. А. Борисов

46007. Исследование параметров детонации конденсированных взрывчатых веществ с помощью уравнений состояния, включающих потенциал молекулярных сил. I. Гексоген в предположении постоянного состава продуктов детонации. Фиккетт, Вуд, Солзберг (Investigations of the detonation properties of condensed explosives with equations of state based on intermolecular potentials. I. RDX with fixed product composition. Fickett W., Wood W. W., Salsburg Z. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1324—1329 (англ.)

С целью оценить силы мол. взаимодействия в продуктах детонации (Д) подбирались комбинации ур-ний состояния с потенциалами мол. сил (тип Ленарда — Джонса), дающие наиболее близкое совпадение расчетных скоростей Д с экспериментальными. Вычисления скорости Д проводились на электронной цифровой машине для гексогена в предположении постоянного состава продуктов Д ($C_3H_6N_6O_6 = 3N_2 + 3CO + 3H_2O$). Показано, что выбор ур-ния состояния относительно слабо влияет на скорость Д и значительно сильнее на давление и т-ру. А. Гладков

46008. Инициирование взрыва нитроглицерина ударными волнами. Сельберг (Initiation of nitroglycerine by shock waves. Selberg Henrik L.), Appl. Scient. Res., 1956, A5, № 6, 450—452 (англ.)

46009. Пламя в смесях озона с цианом. Стренг, Гроссе (The premixed ozone — cyanogen flame. Streng A. G., Grosse A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5583 (англ.)

В дополнение к описанным ранее пламени распада O_3 (РЖХим, 1957, 57089; 1958, 10600) и пламени H_2 в O_3, исследовались пламена в смесях O_3-$(CN)_2$. Предварительно было установлено отсутствие изменений при хранениий смесей $3(CN)_2 + 2O_3$ и $4O_4$ при 0° и давл. 1000 *мм* рт. ст. в пирексовых сосудах емк. 100 *см*³. Скорость горения измерялась в пламени алюминиевой горелки внутр. диам. 0,66 *мм*, с зажиганием от накаленной Pt-проволоки, с подачей газа из водяного пирексового газгольдера и с последующим высушиванием в ловушке при —19°. Скорость горения при 25, 33, 40 и 100 мол.% O_3 равна соответственно 60, 242, 285 и 420 *см/сек*. Смеси с избытком O_3 от стехиометрии детонируют непосредственно после зажигания. В смесях с избытком $(CN)_2$ пламена бесшумные, ярко-голубого цвета. Вычисленные т-ры (°К) при 1 и 10 *атм* равны соответствено для $(CN)_2$-O_2 4856 и 5025; для $3(CN)_2$-$2O_3$ 5208 и 5506. А. Соколик

46010. Влияние условий горения на процесс графитизации. Отани (Otani Sugio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1109—1112 (японск.)

46011. Механизм термического распада сульфурилхлорида. Сабо, Берцеш (A szulfurilklorid termikus bomlásának mechanizmusa. Szabó Zoltán, Bérces Tibor), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl. 1957, 9, № 2, 155—178 (венг.)

При 275—320° и начальных давлениях SO_2Cl_2 (I) 40—100 *мм* рт. ст. изучена кинетика тремич. распада I при различных конц-иях (I, Cl, SO_2) и в различных реакционных сосудах (из кварца, из йенского и из натронового стекол). Авторы приходят к выводу, что вопреки результатам более ранних исследований (см. Schumacher H. J., Schott C., Z. phys. Chem., 1944, 193, 343) изученный процесс представляет собою цепную р-цию, основные этапы которой протекают на стенках сосудов, по следующей схеме: 1) I + стенка → SO_2Cl (II) + Cl + стенка; 2) Cl + SO_2Cl_2 ⇄ II + Cl_2; 3) II + M (= суммарное давление) → SO_2 + Cl + M; 4) SO_2 + + Cl + M → II + M; 5) Cl + стенка → ½Cl_2; 6) II + + стенка → SO_2 + ½Cl_2. Вычислены энергии активации отдельных элементарных процессов этой схемы, а также ориентировочные значения констант равновесия и скоростей. С. Розенфельд

46012. Разложение тригидрата стифната бария. Томпкинс, Янг (The decomposition of barium stuphnate trihydrate. Tompkins F. C., Young D. A.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4281—4283 (англ.)

Изучена дегидратация и кинетика термич. разложения тригидрата стифната бария (I) (РЖХим, 1957, 26226). Найдено, что I дегидратируется значительно легче, чем моногидрат стифната бария (II). В вакууме при 20° I за 20 мин. полностью теряет всю кристаллизационную воду. По мнению авторов, обезвоженный I термически менее устойчив, чем обезвоженный II. Отмечены значительные различия в кинетике разложения обезвоженных I и II. Л. Березкина

46013. Термическое разложение двойного сульфата аммония и титанила и электронномикроскопическое изучение двуокиси титана. Таки, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 5, 498—500 (японск.)

46014. Процессы при термообработке содержащего кислород окисленного тантала. Гебхардт, Сегецци (Vorgänge bei der Wärmebehandlung von sauerstoffhaltigem und oxydiertem Tantal. Gebhardt Erich, Seghezzi Hans-Dieter), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 10, 559—561 (нем.; рез. англ.)

Исследовано установление равновесия между Ta_2O и твердым р-ром кислорода в Ta при отжиге Ta-проволоки, насыщенной кислородом в высоком вакууме. Установлено, что быстрое испарение Ta_2O из оксидного слоя наступает при ~ 950°. При 850—1000° происходит диффузия кислорода из оксидного слоя в ненасыщ. твердый р-р. Обратный процесс выделения окисла из пересыщ. твердого р-ра идет чрезвычайно медленно. Л. Ф.

46015. Окисление железо-никелевых сплавов. II. Дифракция электронов при высокой температуре. Фоли, Гьюар, Шмидт (Oxidation of iron-nickel alloys. II. Electron diffraction at high temperature. Foley R. T., Guare C. J., Schmidt H. R.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 7, 413—417 (англ.)

Электронографически изучено окисление воздухом при атмосферном давлении сплавов Fe-Ni при содержаниях Ni 30, 41 и 78%, т-рах 600, 700, 800 и 900° и различных временах окисления. Преобладающим окислом на сплавах с содержанием Ni 30 и 41% является не α-Fe_2O_3 (как это было найдено при комнатной т-ре), а феррит Fe_3O_4 или $NiFe_2O_4$. Окисная пленка на сплаве с содержанием Ni 78% при 600° состоит из феррита, при 700 и 900° — из NiO и MoO_3 (сплав содержит 3,8% Mo). Присутствие MoO_3 при 900° (т. е. выше т-ры плавления MoO_3 и в условиях высокой упругости ее паров), по мнению авторов, трудно объяснимо. Отмечается, что в первичных тонких окисных пленках параметры решетки близки к параметрам решетки сплава; при дальнейшем окислении параметры решетки достигают значений, характерных для окислов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 70522. Л. Березкина

46016. **Окисление высокодисперсных порошков железа при 30° и детальное исследование их удельной поверхности.** Хепп (Die Oxydation von feinverteilten Eisenpulvern bei 30° C unter besonderer Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche. Hepp Helmut), J. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 1—2, 40—58 (нем.)

При помощи весового метода изучена при 30° и атмосферном давлении кинетика окисления кислородом воздуха высокодисперсных порошков Fe (П), полученных разложением $Fe(CO)_5$. Уд. поверхность (S_w) исходных П определялась по методу БЭТ адсорбцией N_2 при 90° K. В течение первой минуты окисления имеет место резкое увеличение веса П, после чего скорость окисления уменьшается, и увеличение веса становится пропорциональным $\lg t$, где t — время. Кол-во O_2, поглощенного в начальный момент времени $t = 0$, пропорционально S_w^n, причем n лежит между 2 и 3. Полученные результаты обсуждаются, исходя из современных представлений о механизме хемосорбции. М. Сахаров

46017. **Исследование окисления сплавов, содержащих металлическое соединение NiAl.** Мозжухин Е. И., Пивоваров Л. Х., Уманский Я. С., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1593—1599

Методом взвешивания изучена кинетика окисления воздухом в интервале т-р 870—1150° двух однофазных сплавов состава (в вес.%) Ni 64,44, Al 34,4 (I) и Ni 73,47, Al 25,86 (II), содержащих только соединение NiAl, и двухфазного сплава $NiAl + Ni_3Al$ состава Ni 81, Al 19 вес.%. Окисление сплавов I и II изучено как на компактных образцах, так и на порошках. На основании кинетич. данных и результатов рентгеновского фазового анализа окисной пленки предложен механизм окисления сплавов. Указано, что окисление соединения NiAl зависит от его состава. При избытке атомов Al образуется плотная окисная пленка (сплав I); при избытке атомов Ni плотность пленки нарушается выделением фазы Ni_3Al, что приводит к ускорению процессов окисления (сплав II). Порошкообразные образцы сплава I окисляются по тому же закону, что и компактные образцы. Скорость окисления порошков сплава II быстро уменьшается со временем в результате их спекания. Л. Березкина

46018. **Окисление испаренных бариевых пленок (геттеров).** Блумер (The oxidation of evaporated barium films (getters). Bloomer R. N.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 8, 321—329 (англ.)

Изучено окисление Ва-пленок, полученных распылением в вакууме (геттеров). Эксперим. данные хорошо согласуются с теорией окисления металлов Мотта. Так, зависимость толщины окисной пленки от т-ры претерпевает разрыв в области крит. т-ры (∼ 40° для Ва). При т-рах ниже критической окисление заканчивается образованием окисной пленки толщиной 50 A. При более высоких т-рах Ва-пленки окисляются полностью, и кол-во поглощенного O_2 прямо пропорционально кол-ву Ва. Скорость поглощения O_2 единицей поверхности пленки определяется поверхностной конц-ией междуузельных ионов Ba^{2+} в слое окисла. Начальной стадией окисления является распространение окисления от зародышевых центров до поверхности Ва. После образования монослоя дальнейшее окисление протекает согласно теории Мотта. В. Фролов

46019. **Бариевые геттеры и окись углерода.** Блумер (Barium getters and carbon monoxide. Bloomer R. N.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 9, 352—355 (англ.)

Изложены результаты опытов автора по поглощению CO напыленными пленками Ва при давл. 10^{-6}—10^{-7} *мм* рт. ст. (см. пред. реф.). Указано, что коэф. конденсации составляет 1/80 при комнатной т-ре и 1/40 при 170°. Ш. Коган

46020. **О промежуточных состояниях при образовании алюмината магния из окиси магния и окиси алюминия и при образовании феррита магния из окиси магния и окиси железа (3+), обнаруженных при помощи эманационного метода Хана.** Хюттиг, Рейдлингер, Главич (Über die Zwischenzustände bei der Bildung von Magnesiumaluminat aus Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd und bei der Bildung von Magnesiumferrit aus Magnesiumoxyd und Eisen-(III)-oxyd, verfolgt mit der Hahnschen Emaniermethode. Hüttig G. F., Reidlinger R., Glawitsch G.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 4, 639—645 (нем.)

Эманационным методом с добавлением RdTh изучены р-ции в твердой фазе: $MgO + Al_2O_3 = Mg(AlO_2)_2$ и $MgO + Fe_2O_3 = Mg(FeO_2)_2$. В смеси $1 MgO + 1 Al_2O_3$ при повышении т-ры от 600 до 800° эманирующая способность (ЭС) Al_2O_3 возрастает сильнее, а ЭС MgO слабее, чем ЭС этих же в-в в отдельности. При 800° рентгенографически обнаружено образование шпинели. Аналогичное явление наблюдается в смеси $MgO + Fe_2O_3$ при 400—700°, образование шпинели в этом случае начинается при 600°. Авторы объясняют эти эффекты тем, что одной из стадий изученных р-ций является диффузия более подвижной компоненты (Al_2O_3; Fe_2O_3) на поверхность зерен другой компоненты (MgO), которая тем самым частично блокируется. При т-рах 800° (и соответственно 600°) образование шпинели происходит при концентрич. проникновении Al_2O_3 (или Fe_2O_3) внутрь частиц MgO. М. Сахаров

46021. **Современное состояние исследований в области гетерогенного катализа.** Хауффе (Über den gegenwärtigen Stand der Forschung in der heterogenen Katalyse. Hauffe Karl), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 10, 299—303 (нем.)

Краткий обзор. Библ. 21 назв. А. Ш.

46022. **К вопросу о природе промотирующего действия в катализе.** Шваб, Блок, Мюллер, Шульце (Zur Natur der katalytischen Verstärker-Wirkung. Schwab G.-M., Block J., Müller W., Schultze D.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 22, 582 (нем.)

Установлено, что понижение энергии активации E каталитич. разложения HCOOH при проведении этой р-ции на сплавах Cu_2Mg и AgMg, а не на чистых Cu и Ag обусловлено окислением Mg при взаимодействии его с HCOOH в MgO, которая далее действует как носитель. Понижение E, обнаруженное для Ni-катализатора, нанесенного на Al_2O_3, при введении в Al_2O_3 2—5% катионов низшей валентности (Be^{2+}, Ni^{2+}) и повышение E при введении в Al_2O_3 катионов высшей валентности (Ti^{4+}, Ge^{4+}), по мнению авторов, показывают, что активирующее действие носителя связано с облегчением переходов электронов от молекул субстрата к металлу (в результате перехода части электронов металла в приповерхностный слой носителя-полупроводника). М. Сахаров

46023. **Происхождение и значение изменяющихся энергетических характеристик каталитического процесса.** Рогинский С. З., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2381—2390

Рассмотрена зависимость теплот Q и энергий активации E(адс.) хемосорбции и энергий активации гетерог. каталитич. р-ций E(кат.) от степени заполнения Ф поверхности катализатора (К) адсорбированными молекулами (АМ) и значение этой зависимости для катализа. Отмечено, что при постоянном Ф Q, E(адс.) и E(кат.) зависят от расположения АМ. Автор указывает, что при попытках расчета E(кат.) по энергиям отдельных хим. связей необходимо учитывать изменение энергии поверхностных хим. связей между твердым телом и сорбтивом с изменением Ф. Рассмотрены возможные механизмы изменения Q и E с заполне-

нием (биографич. неоднородность, прямое взаимодействие АМ, взаимодействие их через решетку К, наложение всех этих факторов в общем случае) и сходство и различие между неоднородностью и отталкиванием. Показано, что при адсорбции на идеально-однородной поверхности из-за конечной протяженности активных участков и периодичности решетки К при определенных значениях Ф неизбежно возникает неравноценность положений АМ и обусловленная этим неоднородность. М. Сахаров

46024. **Спектроскопическое изучение перераспределения водорода в 1,3-циклогексадиене на пленках палладия. Грязнов В. М., Ягодовский В. Д.,** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 81—84

Методом ИК-спектроскопии количественно изучен состав продуктов р-ции перераспределения водорода (1) в 1,3-циклогексадиене (I) на катализаторе (К) — напыленной в вакууме Pd-пленке. На К с геометрич. поверхностью $S = 80$ *см*^{2} при 50,4 и 73,5° превращение I приводит к образованию равномолярных кол-в C_6H_6 (II) и циклогексена (III). На К с $S = 250$ *см*^{2}, на которых превращение I изучалось при 30, 50 и 70°, образующийся III уже при 50° частично превращается в II и циклогексан. По мнению авторов, р-ция (1) качественно протекает одинаково на изученном К и на катализаторах типа Pd-черни. М. Сахаров

46025. **Графические методы для изучения каталитических процессов и выражения свойств катализаторов посредством параметров. Уотерман** (Metodi grafici per lo studio di processi catalitici e la caratterizzazione di catalizzatori mediante parametri. **Waterman H. I.**), Riv. combust., 1957, 11, № 5, 287—299 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

На примере псевдотройной системы, компонентами которой являются непрореагировавшее в-во, целевой и побочный продукты, рассмотрен метод графич. изображения хим. процессов, приводящих к образованию нескольких продуктов р-ции. Для рассмотренного случая образования двух продуктов р-ции метод позволяет охарактеризовать селективность катализатора двумя параметрами. М. Сахаров

46026. **Технические применения металлических катализаторов. II. Определение кинетики реакций. Мадьяр** (Fémkatalízis a műszaki gyakorlatban. II. A reakciók jellegének megállapítása. **Magyar Miklós**), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 11, 302—309 (венг.; рез. нем.)

Предложен графич. метод нахождения кинетич. ур-ния гетерог. каталитич. р-ций. Часть I см. РЖХим, 1956, 77639. М. Сахаров

46027. **Отравление палладиевого катализатора реакции между водородом и кислородом. Серджант, Бартлетт** (The poisoning of palladium catalyst for the reaction between hydrogen and oxygen. **Sergeant G. A., Bartlett A. F. F.**), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 5, 208—213 (англ.)

Исследовано отравляющее действие ряда в-в на каталитич. свойства Pd, нанесенного на Al_2O_3 или пемзу, по отношению к окислению H_2. Опыты проведены в струевой установке при атмосферном давлении. К водородно-воздушной смеси, пропускаемой через катализатор, прибавлялись небольшие кол-ва в-в, обычно являющихся каталитич. ядами. Установлено, что примесь 1 об. % CO при т-рах $\geqslant 100°$ и примесь 5 об. % CO при т-рах $\geqslant 120°$ практически не влияют на каталитич. активность Pd. По-видимому, при указанных т-рах происходит окисление CO. Следы H_2S вызывают постепенное, увеличивающее со временем отравление Pd-катализатора даже при повышении т-ры до 200°. Восстановление активности происходит после пропускания через катализатор в течение нескольких часов водородно-воздушной смеси, не содержащей H_2S. AsH_3 является активным ядом даже при 250° и требует для восстановления первоначальной активности 24-часового пропускания смеси через катализатор. При содержании в исходной смеси взвешенных капель H_2SO_4 (4 *мг/л*) катализатор (Pd на пемзе) не отравляется даже в течение 197 час. работы при 200°. Примесь паров керосина также не влияет на каталитич. активность *Pd*. В. Фролов

46028. **Исследование окислительного пиролиза метана в кварцевых трубках различных диаметров. Стром Д. А., Зелизный А. М., Шевчук В. У.,** Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 101—104

Изменение диаметра кварцевых трубок влияет на выход C_2H_2 при окислительном пиролизе CH_4. При постоянной т-ре нагрева печи (1160°) и постоянстве прочих параметров выход C_2H_2 падает с 7,5% при диаметре реакционной трубки 2,8 *мм* до 3,8% при диам. 5 *мм*. Авторы объясняют этот эффект экзотермич. характером р-ции: с увеличением диаметра трубки т-ра в реакционном объеме повышается из-за изменения условий выделения тепла и теплоотдачи. При постоянной т-ре в зоне р-ции (1200°) выход C_2H_2 сначала повышается с ростом диаметра трубки, а затем падает. Оптимальный диаметр равен 5 *мм*. По мнению авторов, полученные ими данные указывают на гетерогенно-гомог. характер изученного каталитич. процесса. В. Фролов

46029. **Действие сернистых соединений на никелевый катализатор в процессе конверсии метана. Корнилов Б. П., Лейбуш А. Г.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 54—70

Изучено действие малых добавок H_2S или CS_2 к очищ. природному газу (85—95% CH_4) на активность Ni-катализатора в р-ции $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ в проточной системе при атмосферном давлении, т-рах 600—1100° и объемных скоростях 300—6000 час.$^{-1}$. Действие CS_2 аналогично действию H_2S, по мнению авторов, за счет р-ции $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$. Содержание в 1 *м*^{3} газа 2—5 *мг* S (в виде H_2S или CS_2) при 600° в течение длительного времени не вызывает изменения активности катализатора, но через ~ 115 час. после начала отравления наступает полная, практически необратимая дезактивация. При 700° полная дезактивация наблюдается через 57 час., отравление в некоторой степени обратимо; при 800° малые кол-ва сернистых соединений не отравляют катализатор, но при конц-ии 30 *мг/м*^{3} катализатор отравляется быстро и обратимо, а после регенерации становится чувствительным уже и к незначительным конц-ям S. При больших объемных скоростях активность полностью не восстанавливается. При содержании 5—10 *мг* S/*м*^{3} 1 *г* Ni удерживает (до установления стационарного состояния) при 600, 700 и 800° соответственно 2,8, 0,8 и 0,3 *мг* S. Характер действия S-соединений не изменяется при изменении содержания Ni в катализаторе от 1,5 до 20%. При 900—1100° катализатор в отсутствие S-соединений быстро дезактивируется, период его нормальной работы сокращается с повышением т-ры, объемной скорости и избытка пара H_2O. Причиной этого является взаимодействие Ni с кремнекислотой, содержащейся в катализаторе. Наличие в газе S-соединений при этих т-рах предотвращает дезактивацию и приводит к регенерации ранее дезактивированного катализатора, по мнению авторов, за счет образования и разложения сульфида Ni; более резкое влияние S-соединений при больших объемных скоростях авторы объясняют использованием резервных активных участков поверхности. При малых объемных скоростях рекомендуется очистка исходного газа при 800, 900, 1000 и 1100° соответственно до 2, 10, 100 и 250 *мг* S/*м*^{3}. С. Киперман

46030. **Кинетика каталитического гидролиза декстрина с помощью водородных ионообменников. Ананд, Пури** (Kinetics of catalytic hydrolysis of dextrin by hydrogen ion-exchangers. Anand K. S., Puri R. P.), J. and Proc. Instn. Chemists (India), 1957, **29**, № 2, 79—84 (англ.)

Каталитический гидролиз декстрина в присутствии катионообменных смол в водородной форме (зеокарб, зарбион, дауэкс-50) протекает по 1-му порядку. Р-ция ускоряется с увеличением кол-ва катализатора (К) и его уд. поверхности. Скорость р-ции в кислом р-ре с конц-ией ионов H^+, эквивалентной К, значительно меньше в отсутствие, чем в присутствии К. Наименее активным К является дауэкс-50, обладающая наибольшей обменной емкостью из изученных четырех К. Авторы объясняют это тем, что из-за более тонкопористой структуры этого К в его поры не могут проникать большие молекулы декстрина. С. Киперман

46031. **Совместный катализ в реакциях Фриделя — Крафтса. II. Фтористый бор — вода. Клейтон, Истем** (Cocatalysis in friedel — crafts reactions. II. Boron fluoride — water. Clayton Joan M., Eastham A. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5368—5369 (англ.)

Измерена зависимость упругости пара BF_3 от его конц-ии в $CH_2Cl - CH_2Cl$ (I) и от конц-ии H_2O в I. В предположении, что конц-ия свободной H_2O в системе $I - BF_3 - H_2O$ очень мала, определена константа равновесия $K = (BF_3)(BF_3 \cdot 2H_2O)/(BF_3 \cdot H_2O)^2$. K найдена равной $9{,}0 \cdot 10^{-3}$ при 20° и $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ при 25°. На основании полученных данных, а также данных ранее проведенного исследования кинетики каталитич. изомеризации *транс*-бутена (II) (часть I, РЖХим, 1957, 44423), сделан вывод, что скорость изомеризации II под действием смесей BF_3 и H_2O, растворенных в I, описывается ур-нием $dI/dt = k(BF_3) \cdot (BF_3 \cdot H_2O)$. (*транс*-бутен). Высказано предположение, что роль BF_3 состоит в разложении прочного комплекса присоединения, образующегося из $BF_3 \cdot H_2O$ и II. М. Сахаров

46032. **Некоторые новые катализаторы полимеризации алифатических диазосоединений. Бон, Ледуит** (Some new catalysts for the polymerization of aliphatic diazo-compounds. Bawn C. E. H., Ledwith A.), Chemistry and Industry, 1957, № 35, 1180—1181 (англ.)

Указано, что по отношению к полимеризации диазометана хорошими катализаторами являются металлич. Ir и V, водн. р-р $IrCl_3$ и твердый VCl_3. Металлич. Pt, Pd, Rh и скелетный Ni мало активны при этой р-ции. Весьма эффективным катализатором полимеризации диазометана и диазоэтана является растворимый комплекс, образующийся при введении Cu_2J_2 в эфир, содержащий небольшое кол-во NH_3 или первичного или вторичного алифатич. амина. Г. Леви

46033. **Применение меченых веществ к изучению процессов крекинга. Перемешивание частиц катализатора в промышленных установках каталитического крекинга. Сингер, Тодд, Гинн** (Use of tracers in refinery studies. Catalyst mixing patterns in commercial catalytic cracking units. Singer E., Todd D. B., Guinn V. P.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 11—19 (англ.)

Радиоактивные изотопы Sc^{46} и Ce^{144} использованы в качестве меченых атомов при изучении работы трех типов промышленных установок каталитич. крекинга по схеме флюид-процесса. Установлено, что синтетич. катализаторы крекинга, пропитанные слабо кислыми р-рами $Sc^{46}Cl_3$ и $Ce^{144}Cl_3$, сохраняют радиоактивность при нагревании до $\sim 600°$ (в режимах окисления, восстановления и регенерации водяным паром), а также после 2-часового прокаливания при $\sim 1000°$ в муфельной печи. Меченые катализаторы (К) впрыскивались под давлением N_2 в различные части работающей установки, после чего через определенный промежуток времени (до 1 часа) из установки отбирали пробы. При использовании для анализа радиоактивности сцинцилляционного погружаемого счетчика с большим кристаллом NaJ (активированного Tl) (диам. $\sim$4,4 *см*) измерения были достаточно точны даже после тщательного перемешивания небольшого кол-ва меченого К с 500 *т* немеченого К. Г. Леви

46034. **Применение меченых веществ к изучению процессов крекинга. Потери катализатора в промышленных установках каталитического крекинга. Тодд, Вильсон** (Use of tracers in refinery studies. Stack loss of catalyst from commercial catalytic cracking units. Todd D. B., Wilson W. B.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 20—24 (англ.)

Радиоактивные индикаторы Sc^{46} и Ce^{144} (см. пред. реф.) использованы для определения скорости выноса свежей порции флюидного катализатора за пределы реактора в различных промышленных установках каталитич. крекинга. Установлено, что в течение первых ста час. после введения меченого катализатора кол-во катализатора, вынесенного из установки (C), связано со временем зависимостью: $C = 4{,}3 \cdot t^{0,5}$ Г. Леви

46035. **Применение меченых веществ к изучению процессов крекинга. Перемешивание газовой смеси в регенераторе во флюид-процессе. Хандлос, Кунстман, Шислер** (Use of tracers in refinery studies. Gas mixing characteristics of a fluid bed regenerator. Handlos A. E., Kunstman R. W., Schissler D. O.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 1, 25—30 (англ.)

Получена колич. характеристика условий перемешивания в одном из типов регенераторов промышленной установки каталитич. крекинга с флюидным катализатором. В установку различными способами вводятся небольшие порции He, относительная конц-ия которого в различных местах регенератора определяется путем масс-спектрометрич. анализа отбираемых проб. Показано, что регенерация вблизи стенок менее эффективна, чем в центре аппарата, где происходит более полное перемешивание. Г. Леви

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* и рефераты: Реакционная способность и строение 46602, 46610. Кинетика и механизмы р-ций 45680, 45703, 45896, 45903, 45914, 45918, 45919, 45936, 46584, 46587—46589, 46594—46596, 46598, 46600, 46601, 46604—46609, 46611, 46613, 46615—46618. Гетерогенный катализ: органич. 46628, 46685. Топохимия 47113. Произ-во и св-ва катализаторов 46829, 48062, 48068, 48145—48148. Каталитические процессы 47679, 47682, 48139, 48151, 48194. Др. вопр.: адсорбция 46130—46136, 46142; теплопроводность катализатора 47009

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

46036. **Образование колебательно-возбужденных молекул кислорода при импульсном фотолизе озона. Мак-Грат, Норриш** (Production of vibrationally excited oxygen molecules in the flash photolysis of ozone. McGrath W. D., Norrish R. G. W.), Nature, 1957, **180**, № 4597, 1272—1273 (англ.)

Исследование структуры полосы поглощения в области 3039,5—3673,2 Å показывает, что при импульсном фотолизе O_3 (РЖХим, 1958, 35488) образуются колебательно-возбужденные молекулы O_2^*, возникающие по вторичной р-ции $O + O_3 \rightarrow O_2^* + O_2$. Колебательно-воз-

бужденные молекулы кислорода сохраняются после многих столкновений и обнаруживаются в смесях $N_2 : O_3 = 40 : 1$ даже через 200 μсек. после окончания световой вспышки. Разложение O_3 осуществляется с участием энергетич. цепей по р-ции $O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2(^3\Sigma) + O(^3P)$.

И. Верещинский

46037. Новейшие исследования фотохимического восстановления нитратов. Культрера, Феррари (Ulteriori ricerche sulla riduzione fotochimica dei nitrati. Cultrera Rolando, Ferrari Giovanni), Ann. chimica, 1957, 47, № 12, 1321—1330 (итал.)

Исследовано влияние на восстановление NO_3^- в р-ре KNO_3 конц-ии р-ра (5, 0,5 и 0,05%), соотношения между облучаемой поверхностью S и объемом V р-ра, длины волны λ применяемого излучения; наиболее активны лучи с $\lambda < 3200$ Å, с малой проникающей способностью ($< 0,16$ *мм*). Влияние излучения с λ 3660 Å на восстановление пренебрежимо мало. Р-ция протекает по ур-нию $NO_3^- + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O_2$. Скорость и глубина восстановления возрастают с увеличением времени облучения и уменьшением конц-ии р-ра, достигая равновесной конц-ии $\sim 70\%$ NO_2^- в р-ре. Восстановление идет до NH_4^+, наличие которого установлено качественно и не превышает 0,3% после 90 мин. облучения. NH_2OH обнаружить не удается. Увеличение отношения S/V благоприятствуют восстановлению.

В. Щекин

46038. Инициирование окисления 2,7-диметилоктана свободными радикалами, образованными при фотолизе солей металлов переменной валентности. Шляпинтох И. Я., Эмануэль Н. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 782—786

Образование кислот в фотохим. р-ции окисления 2,7-диметилоктана (I) при 123° в присутствии стеаратов Cu (2+) и Fe (3+) происходит скорее, чем в темновых опытах по фотолизу стеарата Fe (3+), растворенного в I. В атмосфере N_2 образуются Fe^{2+} и CO_2. Авторы считают, что в результате фотолиза соли $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_3$ образуется $Fe(C_{18}H_{35}O_2)_2$ и свободный радикал $C_{18}H_{35}O_2$, распадающийся на CO_2 и радикал $C_{17}H_{35}$, ответственный за каталитич. эффект, наблюдаемый при р-циях фотолиза. Оценена эффективная длина цепи процесса окисления $\nu \leqslant 300$.

З. Майзус

46039. Исследование молекулярных ассоциаций в ряду феназинов в связи с их фотохимическими свойствами. Торома нов (Étude des associations moléculaires dans la série de la phénazine, en relation avec les propriétés photochimiques. Toromanoff Edmond), Ann. chimie, 1956, 1, jan. — fevr., 115—158 (франц.)

46040. Фотоэлектрические реакции органических красителей. Теренин А. Н. (Photoréactions électroniques des colorants organiques. Terenin A.), Experientia, 1957, Suppl. № 7, 343—355 (франц.)

Обзор. Библ. 14 назв.

46041. Фотодеградация метиленового синего в растворе. Йосида, Кадзама (Yoshida Zen-ichi, Kazama Kiyoshi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1418—1423 (японск.)

46042. Определение абсолютного квантового выхода флуоресцирующих растворов. Вебер, Тил (Determination of the absolute quantum yield of fluorescent solutions. Weber G., Teale F. W. J.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 5, 646—655 (англ.)

Флуоресценция р-ра сравнивалась с рассеянием света в р-ре гликогена, выбранного в качестве стандарта. Исследован квантовый выход 28 в-в в р-рах. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными, полученными другими методами.

Из резюме авторов

46043. Фотоориентация. Олбрект (Photo-orientation. Albrecht Andreas C.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1413—1414 (англ.)

Для явлений фотодиссоциации и фотоокисления в твердой фазе существенное значение имеет функция распределения оптич. осей молекул по углам, изменяющаяся в предварительном процессе фотоориентации в результате вращательного броуновского движения. Последнее возникает при местном «нагреве» электронно-возбужденной поглощающей молекулы. Найдена функция распределения и вычислено отношение оптич. плотностей $D \perp / D \parallel$ для различных времен облучения для молекулы, единственная оптич. ось которой является ее осью симметрии. $D \parallel$ и $D \perp$ обозначают оптич. плотность продуктов фотореакции по направлениям, перпендикулярным и параллельным плоскости поляризации первоначального облучения.

Е. Никитин

46044. Задачи и возможности препаративной радиационной химии. Шенк (Aufgaben und Möglichkeiten der präparativen Strahlenchemie. Schenck G. O.), Angew. Chem., 1957, 69, № 18-19, 579—599 (нем.)

Обзор. Библ. 89 назв.

46045. Механизм радиационно-химического возбуждения. Лейдлер (Il meccanismo dell'eccitazione radiochimica. Laidler K. J.), Chimica e industria, 1957, 39, № 12, 1027—1031 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Обзор.

46046. Успехи радиационной химии водных растворов. Гайсинский (L'évolution récente de la chimie des radiations en solution aqueuse. Haïssinsky M.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 2, 241—248 (франц.; рез. русск., англ.)

46047. Выход водорода из водного раствора нитрата натрия при облучении γ-лучами кобальта-60. Мальман, Бойль (Hydrogen yields in aqueous sodium nitrate solution by cobalt-60 gamma-ray radiation. Mahlman H. A., Boyle J. W.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1434 (англ.)

Исследовано влияние конц-ии $NaNO_3$ на выход H_2 (G) под действием γ-лучей Co^{60}. Мощность дозы составляла $7 \cdot 10^{20}$ *эв, л*$^{-1}$, *мин*$^{-1}$. Р-ры содержали от $6,35 \cdot 10^{-4}$ до 0,31 *М* $NaNO_3$ и 10^{-3} *М* KBr, который вводили для снижения р-ции между OH и H_2. Определение H_2 проводилось сжиганием его с O_2 на Pt-проволоке. G не зависит от дозы ($2,1 \cdot 10^{21}$—$5,3 \cdot 10^{21}$ *эв, л*$^{-1}$, *мин*$^{-1}$) и подчиняется ур-нию $G = -0,40\,[NO_3^-]^{1/3} + 0,46$.

А. Ревина

46048. Диссоциация окислов щелочноземельных металлов под влиянием электронной бомбардировки. Варго, Шеперд (Electron-bombardment-induced dissociation of alkaline earth oxides. Wargo P., Shepherd W. G.), Phys. Rev., 1957, 106, № 4, 694—703 (англ.)

Выделение O_2 при электронной бомбардировке окислов щел.-зем. металлов наблюдалось с помощью масс-спектрометра. Пороговые энергии для BaO, SrO, и MgO соответственно равны (в *эв*): $9,5 \pm 0,5$; $14,0 \pm 0,5$ и $16,9 \pm 0,5$. Эффективность процесса во всех случаях пропорциональна квадрату плотности тока на мишень, что указывает на необходимость 2-ступенчатого электронного возбуждения твердого тела. В случае SrO применение радиоактивного изотопа Sr дало возможность регистрировать выделение Sr с мишени. Характеры зависимости выделения O_2 и Sr от энергии электронов, а также температурной зависимости выделения Sr указывают на протекание двух процессов, из которых один превалирует при низких энергиях электронов, другой — при более высоких. При низких энергиях электронов процесс диссоциации происходит главным образом на поверхности твердого тела. Предполагается, что диссоциация может произойти, если оба электрона будут оторваны от иона O_2 и перейдут

на соседний ион Sr, после чего 2 образовавшихся нейтральных атома могут вылететь. При более высоких энергиях электронов процесс, по-видимому, протекает на некоторой глубине от наружной поверхности, и освободившийся O_2 мигрирует по порам наружу, а Sr конденсируется в порах и вылетает только при повышенных т-рах. Для ряда мишеней наблюдалось выделение O_2 при пороговой энергии в ~ 5 *эв*, что, по-видимому, обусловлено десорбцией газовой пленки.

Н. Карнаухова

46049. **Удерживание активности и радиолиз некоторых хроматов. Харботл, Маддок** (Retention and radiolysis of some chromates. Harbottle G., Maddock A. G.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, 5, № 3, 249—250 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 12339) исследовано удерживание активности (УА) и степени радиолитич. восстановления K_2CrO_4 (I), $K_2Cr_2O_7$ (II), $K_2Cr_3O_{10}$ (III) и CrO_3 (IV), подвергнутых в твердом виде в запаянных кварцевых ампулах нейтронному облучению в ядерном реакторе с помощью потока $3{,}5 \cdot 10^{11}$ *нейтрон/см² сек.* Т-ра при облучении не превышала 40°. В ряду **I — II — III — IV** повышается чувствительность соответствующего соединения Cr к радиолитич. восстановлению. Содержание Cr (3+) в IV достигало после 2-недельного облучения 0,60 мол.%, а после 6-недельного 1,20 мол.%. Прямой зависимости между радиолизом и УА не обнаружено. При удлинении периода облучения с 2 до 6 недель УА в I повысилась с 73,4 до 77,2%, в III — с 69,0 до 72,7%, в IV — с 79,1 до 80,8%, а в II — понизилась с 97,1 до 96,8%.

Б. Каплан

46050. **Международная конференция по научной фотографии в Кёльне. Чибисов К. В.,** Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10 (20), 4—7

46051. **К вопросу об электронной проводимости кристаллов галогенидов серебра. Митчелл** (On the electronic conductivity of crystals of silver halides. Mitchell J. W.), Philos. Mag., 1957, 2, № 22, 1276—1281 (англ.)

Предложено объяснение наблюдавшейся различными авторами повышенной светочувствительности и фотопроводимости кристаллов AgBr и AgCl, отожженных на воздухе и поэтому содержащих примесь Ag_2O в виде твердого р-ра, по сравнению с весьма чистыми и совершенными кристаллами. В последних кристаллах фотодырки захватываются на наружных поверхностях и дислокациях, образуя положительно заряженный центр. Если последний не успевает диссоциировать с уходом иона Ag^+ в междуузлие, то он служит эффективным центром захвата фотоэлектрона и рекомбинации последнего с дыркой, уменьшая время жизни и пробег фотоэлектрона. В кристаллах с Ag_2O ионы O^{2-} в галоидных узлах решетки эффективно захватывают дырки, образуя ионы O^{2-}, не захватывающие фотоэлектроны. Последние не захватываются также междуузельными ионами Ag^+. Для перехода дырок от ионов O^- на поверхностные центры захвата-рекомбинации необходима термич. или оптич. энергия активации. Следовательно ионы O^{2-} уменьшают скорость рекомбинации фотоэлектронов и увеличивают время жизни последних, повышая фотопроводимость и светочувствительность. Предложенная модель кристаллов галоидного Ag, сенсибилизированных кислородом, содержит 2 связанных уровня в запрещенной зоне — верхний донорный уровень ионов O^{2-} и нижний акцепторный уровень ионов O^-. С помощью этой модели объясняются некоторые электронные свойства галоидного Ag.

А. Хейнман

46052. **Теоретические соображения о белении двуокисью титана. Лунн** (Teoretiske betragtninger over smitningen av titandioksyd. Lund Erik), Skand. tidskr. färg och lack, 1957, 3, № 3, 57—73 (норв.; рез. англ.)

Беление двуокисью Ti связано с фотоокислительно-восстановительным циклом, включающим TiO_2 и масло. Анатаз и рутил сильно поглощают УФ-свет, инициирующий фотохим. восстановление в соответствии с ур-нием $2TiO_2 + h\nu \rightarrow Ti_2O_3 + O$. Образующийся атомарный O ускоряет окислительный распад пленки, протекающий также и в отсутствие TiO_2 под влиянием O_2 воздуха, света и воды. Разложенная органич. пленка удаляется, и не защищенные зерна пигмента оказываются на поверхности. Фотовосстановление TiO_2 объясняется в предположении, что ионы, находящиеся на поверхности частиц TiO_2, деформированы или поляризованы. Различие в фотохим. реакционноспособности рутила и анатаза не может быть объяснено различием в энергии решетки или в поглощении света. Высказано предположение, что это различие связано с более плотной упаковкой и меньшей деформацией ионов в случае рутила, а также с бо́льшей длиной расстояния O—O в решетке рутила. Рассмотрено влияние погоды на беление, подтверждена важная роль высоты солнца, продолжительности солнечных часов и воды.

И. Верещинский

46053. **Фотоэлектрические свойства галоидных солей серебра. Демидов К. К., Позигун Е. А.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 148—149

Фотоэлектрохимический эффект для AgBr исследован в следующих условиях. На горизонтальный Pt-электрод осаждали слой AgBr путем взаимодействия р-ров KBr и $AgNO_3$. Измеряли разность потенциалов, возникающую при освещении поверхности слоя AgBr белым светом вследствие нарушения электронного равновесия между освещенными и более глубокими, неосвещенными частями осадка. Найдено, что избыток ионов Br^- в окружающем электролите увеличивает фотоэффект и скорость его нарастания, а избыток ионов Ag^+ сильно уменьшает его. Десенсибилизатор — пинакриптол зеленый, в конц-ии 10^{-5} *моль/л* уменьшает фотоэффект и скорость его нарастания при освещении.

А. Хейнман

46054. **Действие света на первичные центры. Кириллов Е. А., Нестеровская Е. А.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 146

Исследовано влияние красного света ($\lambda > 650$ *мμ*) на спектр поглощения (в области 550—780 *мμ*) первичных центров в незасвеченной мелкозернистой AgBr-эмульсии. Красный свет разрушает первичные центры. Сделан вывод, что эти центры являются центрами светочувствительности и представляют собой частицы металлич. Ag, расположенные на поверхности эмульсионных кристаллов. В отличие от центров фотохим. окраски первичные центры равномерно разрушаются по всему спектру, т. е. и вне области прозрачности ИК-фильтра. Центры светочувствительности более однородны по своим размерам, чем центры окраски.

А. Хейнман

46055. **Природа центров люминесценции галоидных солей серебра. Голуб С. И., Орловская Н. А.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 149—151

Обработка галогенидами Hg ослабляет красную полосу люминесценции сублимат-фосфоров AgCl (I) и фотослоев. Прогрев при 100° усиливает красную полосу, а прогрев при более высоких т-рах ослабляет красную и усиливает голубую полосу (ГП). Красная полоса приписана поверхностным центрам стехиометрически избыточного Ag различных размеров и устойчивости. ГП наблюдается у чистых монокристаллов и порошков I без избытка металлич. Ag и ослабевает при разупорядочении решетки. ГП приписана основной решетке I. Аддитивное окрашивание сублимат-

фосфоров I и протрев при 400° усиливают ГП, что приписано диффузии активатора (Ag) внутрь кристалла и образованию центров голубого свечения на дефектах решетки: трещинах, поверхностях субструктуры и т. д. Фотохим. почернение сублимат-фосфоров I ослабляет свечение. А. Хейнман

46056. **Исследование отступлений от правила избирательности выцветания фотохимически окрашенного галоидного серебра. Нестеровская Е. А.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 151—152

Исследованы причины нарушения избирательности выцветания фотохимически окрашенных фотослоев при освещении длинноволновым монохроматич. светом. Обнаружено, что т-ра не влияет на избирательность, а уменьшение конц-ии центров окраски повышает ее. Сделан вывод, что неизбирательность обусловлена взаимодействием центров в процессе их разрушения. А. Хейнман

46057. **Исследование спектра поглощения и выцветания сернистого серебра. Нестеровская Е. А., Броун Ж. Л., Гольденберг А. Б.,** Научн. ежегодник. Одесск. ун-т, 1956. Одесса, 1957, 152—153

Исследованы эмульсионные слои на основе Ag_2S. Их светочувствительность значительно ниже, чем у AgBr-эмульсий. Тонкая структура спектра поглощения выражена очень слабо и наблюдается главным образом в области коротких волн. Центры тонкой структуры в Ag_2S-эмульсиях не выцветают под действием красного света в отличие от центров в AgCl и AgBr. По мнению авторов, результаты подтверждают выводы **К. В. Чибисова и др.** (Докл. АН СССР, 1946, **54**, 713), что центры Ag_2S играют второстепенную роль в процессе образования центров светочувствительности и скрытого изображения в AgBr-эмульсиях. А. Хейнман

46058. **Механизм проявления производным *n*-фенилендиамина; кинетика физического и химического проявления. Понтиус, Томпсон** (Some aspects of the mechanism of development with a substituted *p*-phenylenediamine: the kinetics of physical and chemical development. **Pontius R. B., Thompson Joan S.**), Photogr. Sci. and Engng, 1957, **1**, № 2, 45—51 (англ.)

В отсутствие цветной компоненты (Н-кислота) скорость чисто физ. проявления (после фиксирования) $dy/dt = ky^{1/2}$, где y — масса восстановленного Ag в момент времени t, а k — константа скорости, пропорциональная конц-ии проявляющего в-ва (4-амино-3-метил-N-этил-N(β-метилсульфамидоэтил)-анилина) в р-ре в степени 0,51. Н-кислота ускоряет физ. и хим. проявление. В отсутствие р-рителя галоидного Ag скорость хим. проявления на $\geqslant 1$ порядок больше скорости физ. проявления. В присутствии р-рителя на начальной стадии преобладает хим. проявление, а на более поздней — физическое, протекающее на все возрастающей поверхности восстановленного Ag. Скорость хим. проявления вуали возрастает со временем, а сильно экспонированных участков уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Существование чисто хим. проявления ставится под сомнение. А. Хейнман

46059. **Фотографическое действие излучения некоторых радиоактивных изотопов. Ушаков Н. В.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 9, 1080—1083

46060. **Исследования фотослоев с помощью электронного микроскопа. Клейн** (Electronmicroscopic investigations of photographic layers. **Klein E.**), Photogr. Sci. and Engng, 1957, 1, № 2, 52—55 (англ.)

Метод угольных реплик (РЖХим, 1956, 58553) использован для исследования эмульсионных кристаллов. Пленки углерода толщиной $\geqslant 70$ A напыляли в высоком вакууме на кристаллы галоидного Ag, помещенные на вращающемся держателе. Затем галоидное Ag растворяли в р-ре $Na_2S_2O_3$, металлич. Ag — в р-ре $K_2Cr_2O_7$, а угольные реплики исследовали в электронном микроскопе. В этом методе устраняются следующие недостатки: хим. и физ. изменение кристаллов в электронном пучке и рассеяние электронов, препятствующее разрешению тонкой структуры поверхности. Кристаллы AgBr являются треугольными пластинками или трехгранными пирамидами, кристаллы AgJ — шестигранными пирамидами. Установлены преимущественные направления травления кристаллов комплексообразующими в-вами. Обнаружено, что в процессе проявления ионы Ag^+ из дефектных мест кристалла мигрируют через кристалл на большие расстояния к центру проявления. Кроме такого электродного процесса, наблюдается также растворение AgBr вблизи места проявления. В присутствии р-рителей наблюдается также физ. проявление ионов Ag^+ из р-ра. А. Хейнман

46061. **О функциях соединений с лабильной серой в фотографической эмульсии. Михайлова А. А., Броун Ж. Л., Чибисов К. В.,** Тр. Всес. н.-и. кинофотоин-та, 1957, вып. 10(20), 12—30

См. РЖХим, 1957, 50818.

46062. **Фотодихроизм серебра видимого почернения. IV. Объяснение связи между кривой дихроизма и дифференциальной кривой поглощения, а также эффектов дополнительной и предварительной засветок с точки зрения теории анизотропного эффекта Гершеля. Камия** (Photo-dichroism of printed-out silver. IV. An explanation of the relation between dichroism curve and absorption difference curve and the effect of after-, and pre-illumination in terms of the theory of anisotropic Herschel effect. **Kamiya Isao**), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 4, 350—354 (англ.)

Часть III см. РЖХим, 1958, 28011

См. также: Фотохимия 45639. Радиац. химия 48878

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

46063. **О теории жидких бинарных смесей. Пирсон, Рашбрук** (On the theory of binary fluid mixtures. **Pearson F. J., Rushbrooke G. S.**), Proc. Roy. Soc., Edinburgh, 1955—1957 (1957), **A44**, № 3, 305—317 (англ.)

Общие ф-лы для расчета флуктуаций термодинамич. величин (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика) детализированы для случая бинарных смесей. Выведены ф-лы, связывающие флуктуации числа частиц и конц-ий с функциями парного и радиального распределения. Получено ур-ние для функции прямой корреляции (Rosenfeld L. Theory of electrons. Amsterdam. North-Holland Publishing Co., 1951), решение которого аналогично функции, рассмотренной ранее (РЖХим, 1955, 48423). Правильность полученных результатов проверена с помощью надлежащего обобщения приближенной теории Борна — Грина; показано совпадение вплоть до первых трех членов вириального разложения. Обсуждается проблема оценки функции радиального распределения путем наблюдения рентгеновского и оптич. рассеяния. В. Цукерман

46064. **Исправление к статье: Мюнстер, Загель «К статистической теории твердых растворов»** (Berichtigung. **Münster A., Sagel K.**), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 13, № 5—6, 398 (нем.)

К РЖХим, 1957, 30113.

46065. **Измерения осмотического давления с помощью проницаемых для растворенного вещества мембран.**

Гардон, Мейсон (Osmotic pressure measurements with solute-permeable membranes. Gardon J. L., Mason S. G.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 255—275 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен метод определения осмотич. давления в случаях, когда растворенное в-во (РВ) может диффундировать через мембрану. Показано теоретически, что по истечении некоторого времени t устанавливается линейная зависимость ($\lg \pi, t$), благодаря чему удается экстраполировать π к $t = 0$. Истинное начальное значение π рассчитывается посредством введения поправки на скорость переноса РВ и р-рителя через мембрану и на коэф. распределения РВ между мембраной и р-рителем. Соответствующие поправки рассчитаны из эксперим. данных (РЖХим, 1956, 72162). Применяя целлофановые мембраны, этим методом удалось определить мол. веса M лигнинсульфонатов при $M \leqslant 4300$. См. РЖХим, 1956, 39259. Резюме авторов

46066. **По поводу статьи В. М. Чулановского и М. П. Бурговой «О межмолекулярном взаимодействии в растворах хлороформа и бромоформа. II».** Соколов Н. Д., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 5, 680

К РЖХим, 1957, 71220. По мнению автора, любая модель водородной связи (напр., электростатическая) недостаточна для объяснения смещения частоты группы АВ(ОН) с увеличением равновесной длины. Только с помощью квантовой механики получается более сложная зависимость энергии от межатомного расстояния для системы А—В...С, позволяющая выявить причины, обусловливающие смещение частоты.

М. Сурова

46067. **Скорость звука в жидких смесях.** Рефельд (Die Schallgeschwindigkeit in flüssigen Gemischen. Rehfeld K.), Wiss. Z. E. M. Arndt-Univ. Geifswald, 1956—1957, 6, № 3—4, 203—207 (нем.)

Качественно обсуждаются различные виды зависимости скорости звука от состава в бинарных жидких смесях. Скорости звука в жидкостях зависят от массы и строения молекул, величины межмолекулярных сил, от степени упорядоченности и структуры жидкости (ассоциации, сольватации, агрегации молекул) и от теплового движения. В смесях этиловый спирт-вода и хлороформ-эфир дипольные взаимодействия обусловливают отрицательные отклонения сжимаемости (β) от аддитивности. Компоненты смеси CCl_4-C_6H_6 неполярные, мол. силы слабые, отклонения β от аддитивности положительны. Максимум скорости звука в смеси CCl_4-парафин объясняется различным строением молекул смеси: шарообразным и в форме стерженьков.

Б. Кудрявцев

46068. **Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов.** Михайлов И. Г., Савина Л. И., Феофанов Г. Н., Вестн. Ленингр. ун-та, 1957, № 22, 25—42 (рез. англ.)

Интерферометрически измерены и табулированы скорости ультразвука (v) (частота 4 *Мгц*) в водн. р-рах KBr, KCl, KJ, KNO_3, NaBr, NaCl, $NaNO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $BaCl_2$, Li_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, $CdSO_4$, CdJ_2 при разных конц-иях (от 0,001 M до насыщ.) в интервале т-р 20—90°. Приведено описание интерферометра и электрич. схемы установки. Особенности изменения v в водн. р-рах электролитов обусловлены структурой воды и взаимодействием ионов, образующихся при диссоциации солей, с молекулами воды. С ростом конц-ии электролита т-ра, при которой наблюдается максим. v в чистой воде, понижается. По смещению максимума оценивается степень влияния катиона на структуру р-ра. Показано, что ион Na^+ активнее изменяет структуру р-ра, нежели ион K^+. Рассмотрено влияние различных анионов. Концентрационная зависимость v определяется мол. весом (M) растворенной соли. В р-рах солей с малым M v увеличивается с конц-ией, а с большим M — уменьшается. См. также РЖХим, 1957, 482.

Б. Кудрявцев

46069. **Определение количества связанной воды на основании измерений ультразвуковым интерферометром. III. Применение к органическим электролитам.** Ито, Сиио (Measurements fo the amounts of bound water by ultrasonic interferometer. III. Application to organic electrolyte. Ito Koin, Shiio Hazime), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 7, 745—748 (англ.)

На основании интерферометрич. измерения скоростей звука в водн. р-рах глицина, α-*dl*-аланина (при 30°) и желатины (при 35°) с добавлением различных кол-в этанола и данных по плотности соответствующих р-ров вычислены кол-ва связанной воды и определена сжимаемость молекул растворенного в-ва. В случае аминокислот сжимаемостью можно пренебречь. Сжимаемость молекул желатины минимальна в изоэлектрич. точке и слегка возрастает с изменением pH р-ра (измеренного с помощью стеклянного электрода), при этом кол-во связанной воды изменяется незначительно. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 30869.

Б. Кудрявцев

46070. **Исправление к статье: Номото, Кисимото «Молекулярная скорость звука в водных растворах сахаров»** (Erratum. Nomoto Otohiko, Kishimoto Tadashi), J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, № 1, 115

К РЖХим, 1957, 74009. Следует читать вместо «р-ры сахаров» «р-ры сахаров и многоатомных спиртов».

46071. **Скорость ассоциации ионов Fe^{3+} и фторид-ионов.** Смит (The rate of association of ferric and fluoride ions. Smith W. MacF.), Proc. Chem. Soc., 1957, July, 207 (англ.)

При 0° путем измерения потенциала системы Fe^{3+}/Fe^{2+} изучалась кинетика ассоциации ионов Fe^{3+} и F^- в водн. р-рах $HClO_4 + NaClO_4$, содержащих $Fe(ClO_4)_3$ и HF. Полученные кинетич. данные автор объясняет с помощью предположений, что ионы Fe^{3+} удаляются за счет бимолекулярной р-ции образования иона FeF^{2+} и что обратная р-ция ионизации FeF^{2+} имеет первый порядок. Вычислена константа скорости р-ции $F^- + Fe^{3+} \rightarrow FeF^{2+}$, которая мало меняется с изменением конц-ии к-ты и в р-рах 0,010, 0,045 M HCl при 0° и при ионной силе 0,050 она соответственно равна $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ и $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$.

Н. Хомутов

46072. **Сольвосистема — бензоилхлорид. I. Образование безводных хлоридов и их поведение в бензоилхлориде. II. Ионные реакции.** Гутман, Танненбергер (Das Solvosystem Benzoylchlorid. I. Die Bildung wasserfreier Chloride und ihre Verhalten in Benzoylchlorid. II. Ionenreaktion. Gutmann V., Tannenberger H.), Monatsh., Chem., 1957, 88, № 2, 216—227; № 3, 292—297 (нем.)

I. Рассмотрены свойства бензоилхлорида (I) как р-рителя хлоридов металлов. Показано, что при нагревании с I хлоридов металлов, содержащих кристаллизационную воду, происходит их обезвоживание с выделением газообразного HCl, а выше 100° — образование бензойной к-ты. I применялся для обезвоживания нерастворимых в нем кристаллогидратов хлоридов Cu, Ni, Co, Ba, Sr. Различные галогениды, карбонаты, нитраты, окиси многих металлов, а также соли кислородных к-т реагируют с I с образованием безводн. хлоридов или оксихлоридов. Незначительная электропроводность I объясняется его собственной ионизацией, приводящей к образованию ионов хлора и бензойной к-ты. Установлено, что многие безводн. хлориды в I ведут себя, как электролиты, при этом выполняют и кислотные, и основные функции. Приведены кривые,

характеризующие кислотно-основные свойства р-ров хлоридов металлов. Результаты потенциометрич. титрования подтвердили относительную основность растворимых хлоридов в I, напр. для пятихлористой сурьмы. В. Потапов

II. Путем кондуктометрич. и потенциометрич. титрования хлористым тетраэтиламмонием $(C_2H_5)_4NCl$ показано, что в безводн. бензоилхлориде $ZnCl_4$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ и $TeCl_4$ проявляют свойства двухосновных, а $SbCl_5$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ — свойства одноосновных к-т. Получены и выделены тетраэтиламмонийгексахлороцирконат $[(C_2H_5)_4N]_2ZrCl_6$ и тетраэтиламмонийгексахлоротитанат $[(C_2H_5)_4N]_2TiCl_4$, образующиеся при взаимодействии $ZrCl_4$ и $TiCl_4$ с $(C_2H_5)_4NCl$ в бензоилхлориде. В. Рабинович

46073. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. II. Экспериментальное осуществление метода кривых поглощения. Парамонова В. И. III. Изучение форм существования ниобия в растворах серной и хлорной кислоты. Парамонова В. И., Бартенев С. А. IV. Изучение комплексообразования иттрия с молочной кислотой методом «кривых поглощения». Парамонова В. И., Мосевич А. Н., Субботина А. И. V. Изучение процесса комплексообразования циркония с азотной кислотой. Парамонова В. И., Сергеев А. Н., Ж неорган. химии, 1958, 3, № 1, 212—214; 74—81; 88—94; 215—221

II. Рассмотрены условия, которые необходимо соблюдать при применении метода кривых поглощения (сообщение I, РЖХим, 1957, 76820), и описаны 2 разновидности метода: динамический и статический. В первом случае иониты насыщаются током исследуемого р-ра; во втором — навески анионита встряхиваются с определенным объемом р-ра. Приведены ф-лы для расчета относительного поглощения ионов.

III. Исследование проведено статич. методом с микроконцентрациями Nb^{95} (10^{-12} *M*). Из найденной зависимости сорбции Nb ионитами от состава р-ров, содержащих H_2SO_4 (I) и $HClO_4$ (II) (общая конц-ия к-т равна 2 н.), выведено, что Nb находится в р-рах в четырех формах: а) колл. форма, кол-во которой убывает с ростом конц-ии I; б) катионы Nb, существующие при конц-ии $HClO_4 \geqslant 1$ н.; в) нейтр. комплексы, существующие во всей области конц-ий I; г) анионные комплексы, конц-ия которых растет при конц-ии I > 1 н.

IV. Исследование проведено статич. методом с микроконцентрациями Y^{90} (10^{-4} *M*), и, частично, Y^{91} при ионной силе 0,2. При конц-иях аниона молочной к-ты A^- от 0,001 до 0,04 н. доминирующей формой является YA_2^+, константа нестойкости которого равна $(1{,}1 \pm \pm 0{,}4) \cdot 10^{-5}$. При большем избытке A^- преобладает $[YA_3]^0$.

V. Исследование проведено статич. методом с микроконцентрациями Zr^{95} (10^{-11} *M*) в смесях II + $NaClO_4$ и II + HNO_3 (суммарная конц-ия 2 н.). Обнаружено существование Zr^{4+} и $Zr(NO_3)_2^{2+}$, константа нестойкости которого равна $0{,}60 \pm 0{,}14$. И. Рысс

46074. Изучение реакции обмена между растворами хлористого бериллия и силиката натрия. Ядава, Гхош (Studies in the metathesis of beryllium chloride and sodium silicate solutions. Yadava Kanhaiya Lal, Ghosh Satyeshwar), Kolloid-Z., 1957, 154, № 1, 52—54 (англ.; рез. нем.)

Исследованы кривые потенциометрич. и кондуктометрич. титрования р-ров $BeCl_2$ р-рами силиката Na (I) при 32°. Показано, что в начале титрования происходит взаимодействие I с HCl, образующейся при гидролизе $BeCl_2$; при этом электропроводность несколько падает. Гидролиз $BeCl_2$ идет медленно; степень гидролиза Be(2+) меньше, чем у солей Fe(3+) и Cr(3+). При дальнейшем прибавлении I электропроводность и pH возрастают. Два излома на кривых титрования при $^1/_2$ и 1 *экв* I на 1 *экв* $BeCl_2$ соответствуют образованию двух силикатов Be. Анализ кривых потенциометрич. титрования указывает на образование в р-рах небольшого кол-ва высших полисиликатов. И. Слоним

46075. О кислых силикатах. VI. О некоторых закономерностях выделения осадков из растворов силиката натрия при прибавлении к ним солевых растворов. Тило, Крюгер, Водтке (Über die Hydrogensilicate. VI. Über einige Gesetzmäßigkeiten bei der Niederschlagsbildung aus Natriumsilicatlösungen durch Zusatz von Salzlösungen. Thilo Erich, Krüger Günther, Wodtcke Friedrich), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 10, 1305—1311 (нем.)

Установлено, что между р-ром силиката Na (I) и осадком, выделяющимся из этого р-ра при прибавлении к нему NaCl (II) или Na_2SO_4 (III), наблюдается равновесие, подчиняющееся закону распределения: $0{,}5 - (Na_2O/SiO_2)$ (р-р) $= K \cdot (Na_2O/SiO_2)$ (осадок), где константа *K* равна 0,34 при прибавлении II к р-ру I и 0,9 — при прибавлении III. Добавление солей к р-ру I, в котором $(SiO/Na_2O) \leqslant 2$, не сопровождается выделением осадка. Конц-ия сульфат-ионов в р-рах I + III лишь приблизительно подчиняется закону постоянства произведения растворимости: $(Na^+)^2 \cdot (SO_4^{2-}) = 100{,}5 - 114{,}9$. Объемистые клейкие осадки, выпадающие при добавлении II к р-ру I, отмываются с большим трудом в отличие от хлопьевидных осадков, получающихся при сливании III и I. В равновесных р-рах исследована зависимость между числом *m* частиц SiO_2 в молекуле (РЖХим, 1957, 50840) и составом соответствующего р-ра. При этом найдена закономерность: $(SiO_2)_{р-р}/m = -0{,}75 + (Na_2O)_{р-р}/m$, которая может быть использована для определения числа *m* методами аналитич. химии. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 50840. Б. Каплан

46076. Полярный характер хлористого ацетила. Пол, Сандху (Polar character of acetyl chloride. Paul Ram Chand, Sandhu Sarjit Singh), Proc. Chem. Soc., 1957, Sept., 262—263 (англ.)

Свойства безводн. хлористого ацетила (I) как р-рителя рассмотрены в связи с диссоциацией I на ионы CH_3O^+ и Cl^-. Обсужден механизм взаимодействия к-т и оснований в безводн. I, приводящий к образованию нейтр. комплексов. Путем нейтр-ции соответствующих соединений в I выделены следующие комплексы: $(C_9H_7N)(CH_3O)TeCl_5$; $(C_9H_7N)_3(CH_3O)_4(ZrCl_6)_2$; $(C_9H_7N)_2(CH_3CO)_2TiCl_6$; $(C_9H_7N)_2(CH_3CO)_2SnCl_6$; $(C_6H_5N)(CH_3O)_2TeCl_6$; $(C_6H_7N)(CH_3CO)_2ZrCl_6$; $[(CH_3)_3N \cdot C_7H_7]_2ZrCl_6$; $[(CH_3)_3N \cdot C_7H_7]_2TeCl_6$; $[(CH_3)_3N \cdot C_7H_7]_2TiCl_6$; $[(CH_3)_3N \cdot C_7H_7]_2SnCl_6$; $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \cdot C_7H_7]_2 \cdot ZrCl_6$, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \cdot C_7H_7]_2SnCl_6$; $[(CH_3)_2 \cdot C_6H_6 \cdot C_7H_7]_2TiCl_6$; $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5 \cdot C_7H_7]_2TeCl_6$. Образование этих комплексов подтверждено данными кондуктометрич. титрования. В. Рабинович

46077. Спектроскопическое определение устойчивости пикрата нафталина. Фостер (Spectroscopic determination of the stability of naphthalene picrate in chloroform. Foster R.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5098—5099 (англ.)

Исследована в интервале 420—460 *мμ* концентрационная зависимость спектров поглощения р-ров пикриновой к-ты и нафталина (при равенстве их молярных конц-ий) в хлороформе при 19°. Из эксперим. данных вычислена константа ассоциации этих в-в с образованием пикрата нафталина: *K* = 2,4 *л/моль*. Это значение *K* хорошо согласуется с ранее полученными данными (Moore и др., J. Chem. Soc., 1931, 1447; Anderson, Hammick, там же, 1950, 1089). В. Рабинович

46078. Гидратация нитрата уранила в органических растворителях. Мак-Кей (Hydration of uranyl nitrate in organic solvents. McKay H. A. C.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 5/6, 375—376 (англ.)

Обсуждено утверждение Кацина (РЖХим, 1957, 76713) о том, что в р-рах изобутилового спирта, диэтилового эфира, а также метилизобутилкетона, находящихся в равновесии с водн. фазой, молекулы уранилнитрата существуют в виде тетрагидрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_4$. Отмечается, что приведенные в литературе результаты исследований зависимостей конц-ий воды от конц-ии уранилнитрата в спирт. р-рителях (РЖХим, 1955, 15998) и зависимости конц-ий уранилнитрата в двух органич. р-рителях от давления водяного пара (Gardner A. R. и др., Trans. Faraday Soc., 1952, **48**, 997) не согласуются с предположениями Кацина. Н. Хомутов

46079. Спектр поглощения и константы диссоциации 4-оксибензтиазола. Фернандо, Тхирунамачандран (The absorption spectrum and dissociation constants of 4-hydroxybenzthiazole. Fernando Quintus, Thirunamachandran T.), Analyt. chim. acta, 1957, **17**, № 5, 447—452 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована при 27° зависимость спектров поглощения 4-оксибензтиазола, бензтиазола и 8-оксихинолина от pH р-ра и вычислены константы равновесия р-ций диссоциации 4-оксибензтиазола: $(C_7H_6ONS)^+ \rightleftarrows C_7H_5ONS + H^+$ ($pK_1 = 1,20 \pm 0,05$); $C_7H_5ONS \rightleftarrows (C_7H_4ONS)^- + H^+$ ($pK_2 = 8,85 \pm 0,05$). 4-оксибензтиазол является более сильной к-той и более слабым основанием, чем 8-оксихинолин. Из потенциометрич. измерений найдено $pK_1 = 1,3$; $pK_2 = 8,7$. В. Рабинович

46080. О гидролизе кумарина. Фоффани (Sull'idrolisi della cumarina. Foffani Antonio), Ricerca scient., 1957, **27**, № 8, 2501—2502 (итал.)

Дискуссионная статья. Показано, что отрицание теплового *цис-транс*-превращения аниона кумарина в анион *о*-оксиминдальной к-ты и предположение о фотолитич. характере этой р-ции (РЖХим, 1958, 7284) противоречат опытным данным по гидролизу кумарина. Б. Каплан

46081. О потенциометрическом и кондуктометрическом титровании никотина органическими кислотами в водном растворе. Станчич (Odredivanje sastava nikotinskih soli potenciometriskom i konduktometriskom titracijom u vodenom rastvoru. Stančič Bogdan M.), Архив фармац., 1956, **6**, № 2, 61—74 (сербохорв.; рез. нем.)

Водные р-ры никотина с помощью электрохим. метода титровали различными одно- и двухосновными к-тами. Потенциометрич. кривые и кривые проводимости показывают, что никотин в водн. р-ре ведет себя как однокислотное основание. Р. Тартаковская

46082. Изучение оптических свойств щелочных растворов гуматов натрия. Менковский М. А., Петровская Л. В., Сб. научн. работ Моск. горн. ин-та, 1957, вып. 1, 29—41

В области больших конц-ий (> 0,5 *г/л*) р-ры гуматов Na подчиняются закону Ламберта — Бера, а в области очень малых конц-ий (< 0,1 *г/л*) отклоняются, что авторы объясняют образованием золя гуминовой к-ты, а также гидролизом гуматов. Р-ры гуматов Na, полученные при действии NaOH различной конц-ии, показывают неодинаковую оптич. плотность. Б. Энглин

46083 Д. Ближний порядок и вязкость жидких амальгам кадмия и цинка. Карликов Д. Н., Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Киевск. ун-т, Киев, 1957

46084 Д. Определение парциальных молярных и кажущихся парциальных молярных величин свойств отдельных видов молекул в растворах. Митяев А. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. ун-т, Харьков, 1958

См. также: Растворимость 45944, 45945, 45951, 45952, 45954, 45958, 45961, 46212. Термодинамика р-ров 45619, 45889. Диффузия 45757. Структура и исслед. состояния веществ в р-рах 45692, 45695, 45696, 45707, 45653, 45655, 45667, 45946, 45954, 46120. Растворы электролитов 46087, 46126. Кислотно-основные равновесия 45997. Гидролиз 46209. Твердые р-ры 45938. Расплавы 46088, 46091

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

46085. Развитие электрохимии в Италии и в Германии. Пьонтелли (Die Anfänge der Elektrochemie in Italien und Deutschland. Piontelli R.), Sitzungsber. Phys.-med. Soz. Erlangen, 1954, **77**, 1—34 (нем.)

46086. Растворители с высокой диэлектрической постоянной VIII. Электропроводность растворов некоторых солей в формамиде при 25°. Доусон, Уайлхойт, Сирс (Solvents having high dielectrik constants. VIII. The conductimetric behavior of several salts in formamide at 25°. Dawson Lyle R., Wilhoit Eugene D., Sears Paul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 22, 5906—5908 (англ.)

Измерена эквивалентная электропроводность Λ р-ров в формамиде NaJ, KJ, KCl, хлористого и йодистого триметилфениламмония, бензолсульфокислого натрия триметилфениламмония и йодистого тетрабутиламмония при конц-иях C $3 \cdot 10^{-3}$ — 0,1 н. Значения Λ_0, найденные путем экстраполяции методом Шидловского, свидетельствуют об аддитивности предельных ионных электропроводностей. Наклон прямых (Λ, $\sqrt{C}$) на 10—30% меньше, чем соответствует ур-нию Онзагера. Полученные результаты указывают на отсутствие параллелизма с Λ для р-ров в воде, в *N*-метилацетамиде и в N,N-диметилформамиде. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 28036. А. Городецкая

46087. Изучение электропроводности водных растворов силиката натрия. II. III. Зависимость электропроводности от вязкости. Укихаси (Study on the electric conductivity of sodium silicate aqueous solution. II. III. On the relationship between conductance and viscosity. Ukihashi Hiroshi), Bull. Chem. Soc Japan, 1957, **30**, № 4, 414—420; № 5, 470—476 (англ.)

II. При 5—60° в широком интервале конц-ий (C) измерена уд. электропроводность (λ) р-ров силиката натрия (I) при мол. соотношении $R = Si : Na$ от 1 до 3,95. При заданной т-ре λ имеет максимум при средних значениях C и уменьшается с ростом R тем сильнее, чем выше т-ра. При всех т-рах кривые (λ, R) имеют изгиб при $R = 2$. Температурный коэф. λ р-ров I меньше, чем для ряда сильных электролитов, и проходит через высокий максимум с ростом конц-ии I. Правило Вальдена ($\Lambda_0\eta_0$ = const, где η — вязкость) соблюдается для р-ров с $R = 3,95$, но с ростом т-ры $\Lambda_0\eta_0$ уменьшается для метасиликата и увеличивается для р-ров с $R = 2,13$. Описанным ранее методом (сообщение I, РЖХим, 1957, 22483) вычислены Λ для различных C. До $C = 0,8$—0,9 эти значения близки к экспериментальным, при более высоких C теоретич. Λ меньше экспериментальной, что объяснено резким повышением η.

III. Измерена η для указанных выше R и т-р и из зависимости λ и η от $1/T$ вычислены энергии активации E_λ и E_η. При C, для которых теоретич. Λ совпа-

дает с Λ эксперим. (часть II) для $R = 3{,}95$, $\Lambda\eta$ почти не зависит от C, но быстро увеличивается при более высоких C. По мнению автора, в конц. р-рах I появляется квазикристаллич. структура, переходящая в твердую «сетку» при больших R, причем ионы Na^+ сохраняют свою подвижность. А. Городецкая

46088. Влияние добавок фтористого магния и литиевого криолита на электропроводность криолитглиноземных расплавов. Абрамов Г. А., Костюков А. А., Нордвик Л. В., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 40—44

Измерялась уд. электропроводность $\varkappa$ расплавов Na_3AlF_6 и Na_3AlF_6-MgF_2 в интервале т-р 825—1150° по описанной ранее методике (Г. А. Абрамов и др., Теоретич. основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, 1953). Найдено, что с ростом т-ры $\varkappa$ изучаемых расплавов повышается практически линейно. В системе Na_3AlF_6—Li_3AlF_6 с изменением содержания Li_3AlF_6 от 0 до 100% при 1050° $\varkappa$ возрастает по кривой с выпуклостью к оси состава от 2,6 до 4,1 *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. В расплавах Na_3AlF_6-MgF_2 при 1150° с увеличением MgF_2 от 0 до 30% $\varkappa$ падает от 2,8 до 2,46 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Для практики произ-ва Al рекомендуются электролиты, содержащие $Li_3AlF_6 \leqslant 20$—25 вес.%, так как дальнейшее его увеличение сильно снижает растворимость Al_2O_3. Б. Лепинских

46089. Измерение чисел переноса катионов в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$. Малкин В. И., Хохлов С. Ф., Шварцман Л. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 11, 2485—2487 (рез. англ.)

На основании изучения перемещения радиоактивных изотопов Na^{24} и K^{42} под действием электрич. тока описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 12512, 64585) авторы приходят к заключению, что в расплаве $Na_2O \cdot K_2O \cdot 4SiO_2$ при 950° относительная подвижность ионов Na^+ и K^+ близка между собой, в подтверждение чего приводятся косвенные данные других исследователей. Б. Лепинских

46090. Исследование системы закись свинца — силикат свинца методом измерения э.д.с. Ложкин Л. Н., Герасименко Л. Н., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1957, № 188, 110—114

Измерялись при 970° э.д.с. в концентрационных цепях без переноса ионов, составленных из расплавов $PbO — SiO_2$: $Pb \mid PbSiO_3 \mid Al_2O_3 \mid PbO, SiO_2 \mid Pb$. На полученной изотерме э.д.с. наблюдается резкий перегиб, отвечающий составу хим. соединения Pb_2SO_4, существование которого подтверждается также изотермами электропроводности, полученными другими авторами. Б. Лепинских

46091. Исследование электрохимических свойств расплавленных электролитов. Часть I. О термодинамических свойствах расплавленной системы AgCl (жидк.) | LiCl, KCl(жидк.) и об электродном потенциале электрода Ag (тв.) | AgCl (жидк.) при 400—600°. Такахаси (Takahashi Masao), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 8, 432—440, E-93—E-95 (японск.; рез. англ.)

С целью определения отдельных электродных потенциалов (П) металлов в расплавленных солях относительно П Cl_2-электрода в расплавленной эвтектике KCl — LiCl, принятого за стандарт, начато определение термодинамич. свойств расплавленных систем MCl— — [KCl — LiCl (эвт.)]. Изучена система AgCl — [KCl— — LiCl] путем измерения э. д. с. цепи Ag(тв. | AgCl (жидк.) (N_1), [LiCl(43,9 вес. %) — KCl] (N_2.) | 1 *атм* Cl_2 | C. По эксперим. данным рассчитаны активности и коэф. активности AgCl и KCl — LiCl (эвт.) при 400, 500 и 600° с использованием ур-ния Гиббса — Дюгема. Кривые активность — состав для компонентов строго симметричны. Вычислен стандартный П электрода Ag (тв.) | AgCl (жидк.) относительно стандартного Cl_2-электрода (1 *атм* Cl_2 (газ) | KCl — LiCl (эвт.)) при следующем определении активности и коэф. активности: $a_{Cl^-} = 1$ (в эвтектич. расплаве KCl — LiCl), $a_{Ag^+} = 1$ (в расплаве AgCl); $f_{Ag^+} = \sqrt{f_{AgCl}}$ и $f_{Cl^-} = \sqrt{f_{KCl \cdot LiCl}}$. Рекомендуется использовать при измерениях в качестве электрода сравнения Ag | AgCl ($N_1 = 0{,}1$), поскольку П Cl_2-электрода в этом расплаве практически совпадает с П стандартного Cl_2-электрода. Б. Марков

46092. Электрохимическое изучение полония. Бегналл, Фриман (Electrochemical studies on polonium. Bagnall K. W., Freeman J. H.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2770—2774 (англ.)

Измерены потенциалы E систем: Po на Au | Po(4+) + 1 н. HNO_3; Po на Au | Po(4+) + 1 н. HCl и Pt | Po(4+), Po(2+) + 1 н. HCl относительно насыщ. к. э. в атмосфере N_2 при 22°. Путем измерений в HNO_3 найден нормальный потенциал Po $E_0 = 0{,}76$ *в*; измерения в 0,1 н. HCl дали значение $E_0 = 0{,}55$ *в*, в 0,1 н. HCl $E_0 = 0{,}63$ *в*, что объяснено комплексообразованием. Для системы Pt | $PeCl_4^{2-}$, $PoCl_6^{2-}$ $E_0 \approx 0{,}72$ *в*. По правилу Лютера для Po | $PoCl_4^{2-}$ $E_0 \approx 0{,}38$ *в*. П. Нассонов

46093. Дифференциальная емкость в электролитах. Макдоналд (Differential capacitance in electrolytes. Macdonald James Ross), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 364—365 (англ.)

Обсуждаются причины возрастания дифференциальной емкости (C_d) двойного электрич. слоя (ДЭС) на Hg в водн. и метанольных р-рах при достаточно отрицательных потенциалах φ. Предполагается, что причиной возрастания C_d является сжатие ДЭС под влиянием взаимодействия зарядов его обкладок, а не увеличение диэлектрич. постоянной р-рителя внутри ДЭС (РЖХим, 1954, 54051). Развитая ранее теория ДЭС (РЖХим, 1954, 54052), учитывающая сжатие ДЭС и диэлектрич. насыщение р-рителя во внутренней части ДЭС при отрицательных φ, по мнению автора, сможет объяснить различие кривых (C_d, φ) в водн. и метанольных р-рах, если учесть различие в сжатии метанола и воды и ввести в теорию «естественное» поле ε_0, не равное нулю внутри ДЭС даже при φ электрокапиллярного максимума. П. Нассонов

46094. Точки нулевого заряда некоторых металлов и сплавов. Красиков Б. С., Сысоева В. В., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 826—828

В водн. р-рах 0,02 н. $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (pH 3,2) на монокристаллах Zn и на электролитически осажденных Fe-Ni-сплавах измерены емкости двойного электрич. слоя при различных потенциалах φ. Потенциалы нулевого заряда $\varphi_{нз}$ для граней Zn-монокристалла (0001) и (0101) соответственно равны —0,60 и —0,68 *в*. Различия $\varphi_{нз}$ для двух граней объяснены различием работ выхода электронов. Для Fe-Ni-сплавов $\varphi_{нз}$ монотонно изменяется с ростом содержания Fe и для сплавов с содержанием Fe > 25% $\varphi_{нз}$ совпадает с $\varphi_{нз}$ чистого Fe; авторы считают, что это монотонное изменение $\varphi_{нз}$ указывает на отсутствие хим. соединений в сплаве. Н. Хомутов

46095. Конференция по кинетике электродных процессов [апрель 1957 г., Бристольский университет] (Informal meeting on electrode kinetics), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 11, 1527—1528 (англ.)

На конференции были заслушаны следующие доклады: Рандлс (Randles J. E. B.). Гальваностатич. изучение торможения электродных р-ций с помощью адсорбированных в-в и электровосстановления комплексных ионов; Уинн-Джонс (Wynne-Jones W. F. K.). Перенапряжение кислорода и анодные процессы; Хиклинг (Hickling A.). Перенапряжение при разряде сульфид-ионов (см. реф. 46105); Хор (Hoar T. P.). Железный

электрод; Хилс (Hills G. J.). Электродные процессы при высоких т-рах. М. Сурова

46096. **Применение меченых атомов для изучения скоростей прямого и обратного процессов при гетерогенных реакциях. Лосев В. В.,** Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 20—28

На примере электродных процессов на амальгамах (А) рассмотрена возможность применения меченых атомов для измерения скорости изучаемого гетерог. процесса в условиях, когда скорость этого процесса меньше, чем скорость соответствующего обратного процесса, т. е. когда направление изучаемого процесса не совпадает с направлением суммарного процесса, протекающего в системе. Подробно описана методика измерения истинной скорости анодного процесса ионизации A Zn в р-рах $ZnSO_4$ при катодной поляризации и при равновесном потенциале (РЖХим, 1955, 28572), а также методика измерения истинной скорости катодного процесса разряда ионов Zn^{2+} на A Zn при анодной поляризации. Обсуждается возможность применения методики для измерения токов обмена на А и твердых электродах, а также для изучения процессов образования и растворения А. В. Лосев

46097. **Обмен между серебром и растворами ионов серебра. Тингли, Гендерсон, Коффин** (The metal-solution silver ion exchange. Tingley I. I., Henderson I. H. S., Coffin C. C.), Canad. Chem., 1956, 34, № 1, 14—40 (англ.)

Изучался обмен (О) 0,1 и 0,005 н. р-ров $AgNO_3$, меченных Ag^{110}, с отожженным при 850—950° и неотожженным металлич. Ag, имевшим поверхности трех сортов: а) полированную, б) травленную в 3,5 н. HNO_3 (так называемую кристаллическую) и в) смешанную, т. е. содержащую полированные и кристаллич. участки. Кроме того, изучалась дезактивация обменивающихся образцов в неактивных р-рах $AgNO_3$ тех же конц-ий и в HNO_3. Образцы с кристаллич. поверхностью (ОКП) заканчивают О на глубину 3,5—11 монослоев за несколько минут, тогда как образцы с полированной поверхностью (ОПП) заканчивают О на глубину 17—110 монослоев за десятки часов. Увеличение О происходит на всех образцах, если их предварительно выдержать в неактивном р-ре $AgNO_3$ с pH 0,3 или в р-ре $NaNO_3$. Прокатывание ОКП снижает их О в 5—6 раз, а изгибание ОКП увеличивает О на 30%. После дезактивации ОКП в неактивных р-рах $AgNO_3$ они теряют за 17 час. до 70—86% приобретенной активности независимо от времени активации. Дезактивация ОПП сильно зависит от времени предварительной активации: при активации в течение 1 мин. дезактивируется до 75% активности, при активации в течение 40 час. теряется только 28% активности. Дезактивация ОПП через 228 дней после активации вообще не происходит. Термич. разрушение (450°) полированного слоя ОПП резко снижает его обмен. П. Нассонов

46098. **Изучение процесса обмена $Zn \rightleftarrows Zn^{++}$ на гранях цинкового монокристалла методом радиоактивных индикаторов. Бушманов Б. Н.,** Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1957, вып. 35, 37—44

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1958, 24308). В. Л.

46099. **О влиянии веществ, содержащих двухвалентную серу, на процесс никелирования. Памфилов А. В., Моргарт Р. М.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 5, 684—688

Все 15 изученных органич. и неорганич. добавок (Д), содержащих 2-валентную серу, вызывают блеск осадков при никелировании. Общность их действия объяснена способностью Ni-катода отнимать серу от Д подобно никелю Ренея; образующийся колл. NiS адсорбируется на катоде и способствует образованию сглаженного блестящего осадка. Одни из Д вызывают рост катодной поляризации, другие — ее уменьшение. Блеск Ni-покрытий, полученных в присутствии некоторых Д, падает с увеличением кислотности электролита, повышением т-ры при перемешивании р-ра, а также при увеличении конц-ии Д выше некоторого оптимального значения. О. Панчук

46100. **Перенапряжение водорода на электролитически осажденном никеле в растворах NaOH. Аммар, Авад** (Hydrogen overpotential on electrodeposited Ni in NaOH solutions. Ammar I. A., Awad S. A.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 11, 686—690 (англ.)

Изучено перенапряжение (η) H_2 на электролитически осажденном Ni в 0,01—1 н. NaOH при 25, 35, 45, 55°. Коэф. b в ур-нии Тафеля для 0,1 н. NaOH равен 0,122 (25°); 0,130 (35°), 0,135 (45°) и 0,137 (55°) *в*. При $\eta < 20$ *мв* наблюдается линейная зависимость между η и плотностью тока (i). Рассчитаны токи обмена (i_0) и электронные числа λ (число электронов, необходимое для однократного протекания наиболее медленной стадии) для всех р-ров. λ при 25° колеблется от 1 до 1,1. Для электролитически осажденного Ni в 0,1 н. NaOH при 25° $i_0 = 2,5 \cdot 10^{-6}$ *а/см²*, тогда как для обычного Ni $i_0 = 4—7,9 \cdot 10^{-7}$ *а/см²*. η уменьшается линейно с ростом pH, причем $(d\eta/d\mathrm{pH})_i = 26 \pm 1$ *мв*. Из наклона прямой $[\lg i_0, (^1/T)]$ найдена теплота активации при равновесном потенциале $8,8 \pm 0,1$ *ккал/моль*. Г. Тедорадзе

46101. **Исследование механизма выделения водорода на ртутном катоде при высоком потенциале электрода. Мицуя** (An investigation of the mechanism of the hydrogen electrode process on a mercury cathode at high electrode potential. Mituya Atusi), Хоккайдо дайгаку сёкубай конкюдзё киё, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, **4**, № 3, 228—255 (англ.)

В продолжение работы (Horiuti J., Mituya A., J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1951, 2, 79) изучена зависимость ($\lg i$ η) (i — плотность тока, η — перенапряжение), а также зависимость (E, η) (E — заряд, необходимый для заряжения единицы поверхности катода при постоянном η) для Hg-катода в 0,1 н. HCl при 0° и 12° в условиях высокой чистоты электролита и Hg. Измерения производились в атмосфере H_2 в запаянном приборе из стекла; Pt-анод и электрод сравнения из Pt были расположены над Hg-катодом. Зависимость ($\lg i$, η) определялась путем измерения установившихся значений i при постоянном η, а зависимость (E, η) — путем измерения кол-ва электричества, необходимого для поддержания постоянного η при изменении величины поверхности катода. Измерения при i $10^{-11}—10^{-8}$ *а/см²* показали, что при $\eta < 0,16$ *в* и $i < 10^{-10}$ *а/см²* константа ур-ния Тафеля $\alpha = 1,54$, а при бо́льших значениях η и i $\alpha = 0,54$. При $\eta = 0,16$ *в* имеет место излом кривых (E, η), причем при малых η наклон кривых (E, η) (емкость) равен 142 *μф/см²*, а при бо́льших η 93 *μф/см²*. По мнению автора, полученные результаты не могут быть объяснены на основе теории замедленного разряда H^+-ионов и согласуются с выводами теории, предполагающей, что разряд адсорбированного иона H_2^+ является стадией, лимитирующей скорость процесса выделения H_2 на Hg (электрохим. механизм). П. Луковцев

46102. **Перенапряжение водорода на магнии. Кабанов Б. Н., Барелко Е. В.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2501—2506 (рез. англ.)

Изучалось перенапряжение η водорода на Mg в 2 н. KOH, а также в 0,5 и 2 н. KOH с добавками KCl. η на механически зачищаемой поверхности (П) Mg близко к η на чистой П Mg, имеет константу a в-

ур-нии Тафеля, равную $1,4 \pm 0,1$ *в*. Кривая $(\eta, \lg i)$ состоит из двух участков с разными наклонами (0,17 и 0,5 *в*). После сильной катодной поляризации электрода ($i = 0,3$ *а/см²*) η снижается, а наклон кривой $(\eta, \lg i)$ уменьшается; после анодной поляризации (10 мин. при $i = 2 \cdot 10^{-2}$ *а/см²*) η, измеренное при больших i, оказывается сниженным. Большие конц-ии Cl^- снижают η в 0,5 н. KOH, в 2 н. KOH влияние Cl^- незначительно. На окисленной П Mg при $i = 2 \cdot 10^{-2}$ *а/см²* η на 0,5 *в* выше, чем на защищаемой П. Л. Кабанец

46103. К вопросу о перенапряжении выделения водорода. Сергеев П. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 8, 1252—1255

При 20° в процессе электролиза H_2SO_4 (100 *г/л*) при $i = 1$ *а/м²*, осуществляемого в ячейке $(-)M|H_2SO_4|Pb(+)$, измерялось напряжение на электродах U. Для Zn, Cd, Co, Fe, Al, Cu, применявшихся в качестве катодов, приведены разности величин U и напряжения разложения H_2SO_4, которые рассматриваются автором как константы a ур-ния Тафеля для перенапряжения водорода. Н. Хомутов

46104. Аномалии в росте анодных окисных пленок на шероховатых поверхностях. Янг (Anomalies in the growth of anodic oxide films on roungh surfaces. Young L.), Acta Metallurgica, 1957, 5, № 12, 711—716 (англ.; рез. франц., нем.)

При анодировании Ta (99,9%) в 0,2 н. H_2SO_4 для достижения определенного потенциала при фиксированной плотности тока на предварительно механически полированных образцах (МПО) требуется меньший заряд, чем на химически полированных образцах. Емкость МПО меньше, а сопротивление больше, чем для химически полированных образцов. Причина такого аномального поведения МПО связана с тем, что во время роста анодной окисной пленки на грубообработанной поверхности шероховатости сглаживаются, что приводит к возникновению напряжений сжатия в пленке (так как площадь, покрываемая пленкой, все время уменьшается) и разрушению ее в некоторых местах. Р. А.

46105. Электрохимия серы. Часть 1. Перенапряжение при разряде сульфид-иона. Аллен, Хиклинг (Electrochemistry of sulphur. Part 1. Overpotential in the discharge of the sulphide ion. Allen P. L., Hickling A.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 12, 1626—1635 (англ.)

В р-ре 1 *М* Na_2S + 1 н. NaOH, содержащем свободную S (1 *г-атом/л*) в атмосфере N_2 на инертных электродах (Pt, Ni, Au, графит) устанавливаются воспроизводимые равновесные потенциалы E_0 —0,520 — —0,539 *в* (насыщ. к. э.) при 18° (РЖХим, 1956, 31316). Зависимость E_0 от конц-ии S и Na_2S выражается ур-нием Нернста. При анодной поляризации с $I < 10$ *ма/см²* перенапряжение η подчиняется ур-нию Тафеля, причем η зависит от материала электрода; при $I = 1$ *ма/см²* η равно: Pt 0,158, Au 0,154, W 0,156, Ni 0,112, графит 0,100, платинированная Pt 0,024 *в*. Путем экстраполяции прямых $(\eta, \lg I)$ найдены значения тока обмена I_0 для этих электродов. Из температурной зависимости I_0 на Pt (в интервале т-р 0°—50°) определена энергия активации лимитирующей стадии анодного процесса (10,8 *ккал/моль*). На основании анализа анодных поляризационных кривых сделан вывод, что в случае гладкой Pt, W, Ni, Au и графита число электронов λ, участвующих в лимитирующей стадии, равно 2, тогда как для платинированной Pt $\lambda = 1$. Предложен вероятный механизм анодной р-ции, включающий перенос атома S от адсорбированного на электроде иона полисульфида S_x^{2-} к иону S_x^{2-} в р-ре. В. Лукьяница

46106. О механизме электроокисления спиртов и альдегидов на платине. О механизме электроокисления этилового спирта. Богдановский Г. А., Шлыгин А. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 11, 2428—2434 (рез. англ.)

Методом кривых заряжения и поляризационных кривых (ПК) изучено электроокисление (Э) C_2H_5OH (I) на стационарном платинированном Pt-электроде в 1 н. H_2SO_4. Э I начинается при 0,4 *в*; на ПК наблюдается спад тока I, начинающийся при 0,9 *в* для $7 \cdot 10^{-2}$ *М* I и при 1 *в* для 9 *М* I. Спад I объясняется накоплением на электроде ацетальдегида (II), заметное Э которого начинается при 1,5 *в*. Добавление II к I в отношении 1 : 1 подавляет Э I, и ПК для такой смеси идентична с ПК для II. Предложена схема электронно-радикального механизма Э с лимитирующей стадией $C_2H_5OH - e \rightarrow C_2H_5OH^+$. Установлено, что участие адсорбированного кислорода или поверхностных окислов Pt в Э I возможно только в области высокого перенапряжения. Л. Феоктистов

46107. Электролитическое получение антрахинона. Часть I. Электролитическое окисление чистого антрацена в серной кислоте в присутствии ванадиевых или цериевых солей. Сираи, Сугино (Shirai K., Sugino K.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 5, 284—287, E63—E64 (японск.; рез. англ.)

При 85—95° в ячейке без диафрагмы при перемешивании изучалось электроокисление антрацена (35,6 *г* на 1000 *мл* р-ра) с Pb-электродами в водн. р-рах H_2SO_4 (20, 30, 40, 50%-ных), содержащих V_2O_5 (2% по весу) или $Ce(SO_4)_2$ (2% по весу). Плотность тока на аноде 1,6 *а/дм²*, на катоде 80,0 *а/дм²*. Наиболее высокий выход антрахинона по в-ву (~90%) достигается во всех р-рах H_2SO_4, а наиболее высокий выход по току антрахинона (52—55%) по току для 40 и 50%-ных р-ров H_2SO_4. Н. Хомутов

46108. Электрохимия расплавленных шлаков. Есин О. А., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 5—27

Обзор эксперим. исследований по электропроводности, электролизу и числам переноса в расплавленных оксидах. На основании работ по измерению э.д.с. и поляризации в силикатных расплавах рассматривается структура, энергия взаимодействия между частицами и строение поверхности раздела между металлом и шлаком; обсуждается кинетика обессеривания, обесфосфоривания и кремневосстановительного процесса с точки зрения ионной теории. Библ. 58 назв. Б. Лепинских

46109. Исследование электрохимии металлографического травления. Энгелль (Elektrochemische Betrachtungen über das metallographische Ätzen. Engell Hans-Jürgen), Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, 29, № 1, 73—76 (нем.)

Рассматриваются основы электрохимии процесса металлографич. травления. Указывается на необходимость изучения поляризационных кривых для исследования процесса травления и на возможность разработки новых травителей на основе теории электрохимии процесса. Н. К.

46110. Поведение анодов из низших окислов титана при электролизе расплавленных хлоридов щелочных металлов. Ивановский Л. Е., Смирнов М. В., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 10, 68—74

В продолжение работы, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 63206), изучались электрохим. свойства электродов из прессованных порошков TiO и Ti_2O_3 в расплавленной эвтектич. смеси KCl-LiCl при 500°. Анодное растворение TiO протекает через образование Ti_2O_3: $3TiO - ne \rightarrow Ti_2O_3 + Ti^{n+}$, $2Ti_2O_3 - ne \rightarrow 3TiO_2 + Ti^{n+}$. У анодов из Ti_2O_3 в электроли

переходят ионы Ti^{3+} и Ti^{4+}. При $D_A < 0,1$ *а/см²* потенциал анодов из TiO (E_{TiO}) лежит на 0,45 *в* отрицательнее потенциала анода из Ti_2O_3. Когда в поверхностном слое появляется фаза Ti_2O_3, E_{TiO} достигает величины, характерной для электродов из Ti_2O_3. В пределах D_A 10^{-3}—5 *а/см²* аноды из Ti_2O_3 поляризуются сильнее, чем из TiO. При электролизе потенциалы и тех и других анодов возрастают, пока в поверхностном слое не образуется фаза TiO_2.

Б. Лепинских

46111. **К вопросу о свойствах промежуточных углерод-кислородных соединений. Ремпель С. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 4, 648—650

Изучалось анодное перенапряжение (АП) в расплавах KCl — NaCl — Na_2SO_4 (650°) и Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — AlF_3 (950°). Катодом служил Fe-стержень, анодом — угольная пробирка (толщина дна 1—3 *мм*), внутри которой находился тот же электролит с погруженным в него угольно-кислородным электродом сравнения. После включения тока 1—1,3 *а* потенциал φ внутренней (диффузионной) стороны анода постепенно сдвигается в положительную сторону, причем зависимость (φ, lg *t*) (*t* — время) имеет линейный характер. На основании результатов измерений потенциалов на внутренней и наружной поверхностях анода сделано заключение, что АП обусловлено замедленным разложением электрохимически активных углерод-кислородных соединений (РЖХим, 1954, 18733).

Б. Лепинских

46112. **Изучение двуокиси марганца. Часть 4. Изменение разрядной емкости двуокиси марганца при нагревании. Часть 5. Влияние содержания хлористого цинка в электролите на реакцию разряда электрода из двуокиси марганца. Сасаки, Кодзава** (Sasaki K., Kozawa A.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 5, 273—276, E57—E58; № 6, 322—324, E67—E68 (японск.; рез. англ.)

4. Предложен метод оценки качества MnO_2 (I), применяемой в сухих гальванич. элементах. Элемент, катодом которого служит смесь 0,3 *г* изучаемой I и 0,3 *г* графита, разряжают при постоянной силе тока 20 *ма*. Каждые 10 мин. измеряют катодный потенциал (КП) (по 0,1 н.к.э.); испытание заканчивают при величине КП 0,1 *в* и определяют коэф. использования I, принимая за 100% емкость, отвечающую р-ции $2MnO_2 + H_2O + 2e = Mn_2O_3 + 2OH^-$. Наилучшей является электролитич. γ-I, наихудшей — природная β-I. При нагреве I разного происхождения емкость во всех случаях падает; особенно значительно это падение после нагрева I до 300°. Емкость γ-I сильно падает уже при нагреве до 180°, что нельзя приписать изменению структуры, содержанию O_2 или величине поверхности материала. Отмечена связь между падением емкости и испарением H_2O при нагреве; в интервале 150—250°, когда наблюдается наиболее сильное обезвоживание I, происходит одновременно сильное падение емкости. По мнению авторов, при оценке качества I необходимо учитывать наличие в ней связанной H_2O и не допускать ее удаления при нагреве.

5. Изучены разрядные характеристики электрода (Э) из электролитич. I в электролитах, содержащих 25% NH_4Cl и 5—33% $ZnCl_2$ (II). С ростом конц-ии II увеличивается емкость при разряде Э до 0,1 *в* (по 0,1 н. к. э.). В электролите, содержащем 20% II, емкость в 2 раза выше емкости Э, разряжавшегося в электролите с 5% II. С увеличением содержания II разрядные кривые идут более полого и при более высоком потенциале. Авторы связывают улучшение характеристик Э с изменением буферных свойств электролита при увеличении содержания в нем II. Изучение буферных свойств указанных электролитов путем измерения их pH при добавлении NaOH в кол-вах, эквивалентных кол-ву OH-ионов, образующихся при разряде MnO_2-Э, показало, что буферность электролитов возрастает с ростом содержания II. Часть 3 см. РЖХим, 1958, 39066.

В. Левинсон

46113. **Некоторые особенности работы положительного электрода элемента с хромовой кислотой. Штейнберг Г. В., Багоцкий В. С.,** Вестн. электропром-сти, 1957, № 7, 34—38

См. РЖХим, 1958, 24313.

46114. **Библиография публикаций по полярографии за 1956 г. Гейровский** (Bibliography of publications dealing with the polarographic method in 1956. Heyrovský J.), Сб. чехосл. хим. работ, **1957, 22**, прилож. № 1, 1—79 (англ.)

46115. **Полярография в неводных растворах. Гутман, Шёбер** (Die Polarographie in nichtwäßrigen Lösungen. Gutmann B., Schöber G.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 4, 98—104 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 80 назв.

46116. **Микрокулонометрическое определение числа электронов в электрохимических реакциях. Жданов С. И., Зыков В. И.,** Тр. Ин-та физ. химии. АН СССР, 1957, вып. 6, 29—38

Дано описание основ, аппаратуры и приемов микрокулонометрич. определения числа электронов *n*, участвующих в электрохим. р-циях. На примере р-ции окисления $J^- \rightarrow J + e$ показана возможность применения вращающегося Pt-электрода для определения *n* в окислительных электрохим. процессах.

С. Жданов

46117. **Полярографическое исследование на фоне расплавленной буры. Полярография меди и кадмия. Делимарский Ю. К., Калабалина К. М.,** Докл. АН СССР, 1957, **116**, № 3, 433—435

Исследовано полярографич. поведение CuO и CdO, растворенных в расплавленной буре, с применением стационарных Pt-электродов при 820°. Фон разлагается при напряжении 1,34 *в*. Для указанных окислов наблюдается линейная зависимость между *i*(пред.) и конц-ией. Анализ полярографич. волн показал, что они описываются ур-нием Гейровского — Ильковича, а не ур-нием Кольтгофа и Лингейна (РЖХим, 1953, 2881; 1954, 21433; 1957, 536), предлогарифмич. коэф. ($2,3RT/nF$) ближе всего соответствует $n = 2$ или $n = 1$ для CuO и $n = 2$ или $n = 3$ для CdO. Для CdO изучена температурная зависимость *i*(пред.) при 760—875° и найдена энергия активации (31,27 *ккал/моль*).

К. Калабалина

46118. **Полярографическое поведение и кинетика разложения триоксалатного комплекса Mn(3+). Фурлани, Чана** (Comportamento polarografico e cinetica di decomposizione del complesso manganitriossalico. Furlani Claudio, Ciana Antonio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 10, 1081—1094 (итал.)

$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ (I) восстанавливается на капельном Hg-электроде в 0,1 *M* $K_2C_2O_4$ при pH 4,5 при более положительных *E*, чем *E* насыщ. к. э. Волна I характеризуется довольно высоким максимумом; при добавлении желатины происходит значительное подавление максимума вплоть до исчезновения всей волны. При конц-иях I < 0,001 *M* на полярограммах I наблюдается адсорбционная послеволна с $E_{1/2} = 0,7$ *в*, высота которой не зависит от конц-ии I. Полярографич. исследование р-ров I проводилось при 0° в темноте, так как повышение т-ры и освещение ускоряют р-цию восстановления I компонентами р-ра. Кинетика этой р-ции исследовалась полярографически. Как

темновая, так и фотохим. р-ция (ФХР) протекает как р-ция 1-го порядка. Скорость ФХР почти не зависит от т-ры. При комнатной и повышенных т-рах восстановление I протекает в основном как темновая р-ция; ФХР начинает преобладать лишь $\sim 0°$. Механизм ФХР рассматривается с учетом ранее опубликованной теории (РЖХим, 1958, 523). Б. Каплан

46119. Влияние структуры на полярографическое восстановление сахаров. Оверенд, Пикок, Смит (Structural aspects of the polarographic reduction of sugars. Overend W. G., Peacocke A. R., Smith J. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 42, 1383—1384 (англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 47557) полярографически определены константы скорости (K) размыкания циклов (Ц) различных сахаров (С) в р-ре с pH 8,0; K сопоставлены со строением С. Отмечено, что гексозы (Г) имеют более низкие K, чем пентозы, это объяснено стабилизацией Ц с водородной связью (ВС) между О-циклом и гидроксиметильной группой. 3,5,6-три-0-метил-*d*-глюкофураноза имеет K значительно выше, чем у *d*-глюкозы, что объяснено нестабильностью фуранозного Ц и затруднением ВС при С(5) и С(6). Метилирование по С(2) и С(3) сильно понижает K. У 2,3,4-три-0-метил-*d*-рибопиранозы размыкание идет медленнее, чем у *d*-рибозы. 2,3,4-три-0-метил-*l*-арабопираноза и 2,3,5-три-0-метил-*d*-рибофураноза дают волны, ограниченные диффузией, т. е. скорость размыкания их Ц очень высока. 2,4—3,5-диэтилиденальдегидо-*l*-ксилоза с фиксированной разомкнутой структурой дает кинетически ограниченную волну, обусловленную, по-видимому, скоростью дегидратации альдегидной группы. С. Майрановский

46120. Сольвосистема — бензоилхлорид. III. Поведение растворов в нем на ртутном капельном электроде. Гутман, Шёбер (Das Solvosystem Benzoylchlorid. III. Das Verhalten seiner Lösungen an der Quecksilbertropfelektrode. Gutmann V., Schöber G.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 404—407 (нем.)

Уд. электропроводность (Э) 3-кратно разогнанного на колонке бензоилхлорида (I) составляла $9{,}2 \cdot 10^{-9}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$ (при 20°). При работе в I Э измерялись по отношению к водному норм. к. э. (РЖХим, 1957, 74066). В качестве индифферентных электролитов в I могут применяться лишь тетразамещ. аммониевые соли; простые соли либо нерастворимы в I либо реагируют с ним. 0,1 *М* р-р $(C_2H_5)_4Cl$ в I имеет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. Для подавления максимумов пригоден лишь метилвиолет 6-В (до 10^{-4}% р-ра). Полярограммы в-в в I представляют собой полого поднимающиеся прямые. У некоторых в-в на полярограмме имеются резкие ступенеобразные подъемы. Триэтиламин в I дает подъем при —2,8 *в*, $SbCl_5$ — два подъема (при —2,8 и —3,5 *в*). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 46072. С. Майрановский

46121. Химические реакции в тихом разряде. II. Судзуки (Suzuki M.), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, 24, № 8, 348—354 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 28080.

46122. Исправление к статье: Герович М. А., Каганович Р. И., Вергелесов В. М., Горохов Л. Н. «Применение метода меченых атомов к изучению механизма анодного выделения кислорода», Докл. АН СССР, 1957, 117, № 3, 358

К РЖХим, 1958, 31886.

46123 К. Новые теории и явления в электрохимии и физической химии. Василеску-Карпен (Fenomene şi teorii noi în electrochimie şi chimie fizicà. Vasilescu Karpen N. Bucureşti, Sd. Acad. R. P. R., 1957, 268 p., il., 50 lei) (рум.)

См. также: Электроосаждение металлов 47429, 47433, 47435, 47436, 47446—47448, 47457, 47483. Коррозия 47107—47111, 47116, 47117, 47121, 47129. Полярография 46211, 46347, 46385, 46421, 46429, 46434, 46474, 46475. Хим. источники тока 47396. Методика электрохим. измерений 46349. Газовая электрохимия 45893, 45972. Электрохимия расплавов 47454, 47459, 47460, 47489.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

46124. Влияние частиц пыли на контакт между твердыми телами. Вильямсон, Гринвуд, Гаррис (The influence of dust particles on the contact of solids. Willamson B. P., Greenwood J. A., Harris J.), Proc. Roy. Soc., 1956, A237, № 1211, 560—573 (англ.)

Шлифованная или полированная плоская поверхность блока из Au равномерно осыпалась частицами карборундовой пыли. Затем к поверхности прижималась силой 0,1—100 *Г* закругленная (радиус закругления 0,75 *мм*) вершина вертикально расположенного золотого конуса и кондуктометрически определялось наличие или отсутствие контакта между конусом и блоком. Считая, что частицы не раздавливаются и что контакт отсутствует, если ось конуса проходит через точку, находящуюся в «зоне влияния» частицы, площадь которой (a) зависит от размера частицы, шероховатости поверхностей, прижимающей силы и пр. (экспериментально a определяли, двигая конус по блоку и определяя ширину полоски, очищенной от пыли), авторы вывели следующее выражение для вероятности получить контакт при прижимании конуса $P = \exp(-an/S) + L[1 - \exp(an/S)]$ (1), где n — число частиц, находящихся на площади S, L — малая дробь, зависящая от ряда факторов и неопределимая теоретически. Опыты дали хорошее согласие с ф-лой (1) при $L = 0{,}2$. Влияние частиц пыли быстро падает при возрастании шероховатости поверхностей. Н. Фукс

46125. Несмачиваемость водой. Адам (Water repellency. Adàm N. K.), Endeavour, 1958, 17, № 65, 37—41 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв.

46126. О поверхностном натяжении разбавленных водных растворов электролитов. Тарник (Über die Oberflächenspannung verdünnter wässeriger Elektrolytlösungen. Tarnick Ulrich), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 4, 162—170 (нем.)

Сравнение результатов, полученных различными авторами, показывает, что зависимость поверхностного натяжения (σ) р-ров электролитов от их конц-ии еще не была определена экспериментально с достаточной точностью. Поэтому методом максим. давления пузырьков, дающим наиболее надежные результаты, измерено относительное повышение σ р-ров NaCl, NaBr и KBr по сравнению с чистой водой. Усовершенствованием прибора Лонга и Наттинга (Long, Nutting, J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2476), разработанного для особо точных измерений, удалось значительно упростить проведение опытов. Минимум в ходе кривой σ — конц-ия, найденный Джонсом и Рэем, не наблюдался ни у одной из исследуемых солей. По резюме автора

46127. Влияние компонентов, растворенных в железе, на его межфазное натяжение со шлаком. По-

пель С. И., Никитин Ю. П., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 60—63

Измерениями межфазного натяжения (МН) показано, что Ti, V и Si, растворенные в Fe, являются поверхностноактивными компонентами по отношению к границе металл — шлак. Их высокая капиллярная активность обусловлена, по-видимому, главным образом появлением слабых связей в металлич. фазе при введении этих компонентов. Установлено, что добавление к Fe марганца сравнительно слабо понижает МН его на границе раздела со шлаком, состоящим из CaO, SiO_2, Al_2O_3; констатировано более низкое значение МН для силикомарганца, чем для ферросилиция. Эффект понижения МН при замене Fe марганцем объяснен его повышенным переходом в шлак по сравнению с Fe. Резюме авторов

46128. **Межфазное натяжение расплавов сульфид — шлак. Срывалин И. Т., Никитин Ю. П., Хлынов В. В.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 64—68

Методом рентгеносъемки лежачей капли при т-ре 1200—1250° проведены измерения межфазного натяжения (МН) для сульфидных расплавов (Ni_3S_2-Cu_2S), граничащих со шлаком, содержащим CaO, Al_2O_3, SiO_2 и FeO. Обнаружено, что МН для расплавов Ni_3S_2-Cu_2S на границе с безжелезистым шлаком мало отличается от поверхностного. Это обстоятельство объяснено резким различием энергетич. состояния атомов в сульфидной и шлаковой фазах. Найдено, что замена SiO_2 на FeO сильно снижает МН сульфидов на границе со шлаком, что обусловлено сближением природы фаз и особенно силовых полей их поверхностных атомов. Влияние замены SiO_2 на FeO и Cu_2S на Ni_3S_2 на МН на границе штейн — шлак сопоставлено с влиянием FeO и состава штейна на потери металла в шлаках. См. также РЖХим, 1955, 56043. Резюме авторов

46129. **Успехи в изучении физической адсорбции. Эверетт** (Some developments in the study of physical adsorption. Everett D. H.), Proc. Chem. Soc., 1957, Febr., 38—53 (англ.)

Обзор. Библ. 51 назв.

46130. **Учет возмущений в поверхностном слое адсорбента и теория Брунауэра, Эмметта и Теллера. Петиколас** (Effect of adsorbent perturbation on B. E. T. theory. Peticolas Warner L.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 2, 436—438 (англ.)

Методами статистич. механики выведено ур-ние изотермы адсорбции, внешне вполне аналогичное ур-нию БЭТ. При выводе учитывается возмущающее действие сорбированных молекул на молекулы поверхностного слоя адсорбента. Вывод вполне симметричен относительно сорбента и сорбата. В полученном ур-нии константа c' отличается от обычной константы c в ур-нии БЭТ множителем, учитывающим воздействие сорбированных молекул на молекулы поверхностного слоя сорбента. Этот множитель выражается через соответствующие статистич. интегралы. Выведены ф-лы для вычисления термодинамич. величин как для сорбированного слоя, так и для поверхностного слоя сорбента. Б. Беринг

46131. **Адсорбция и поверхностная диффузия в эффекте Ленгмюра — Тейлора. Мёста** (Adsorption und Oberflächenwanderung beim Langmuir-Taylor-Effekt. Moesta Hasso), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1235—1241 (нем.)

Методами измерения ионного тока и с помощью специально сконструированного «адсорбционного спектрометра» (РЖХим, 1957, 30175) исследована адсорбция и ионизация К по открытому Ленгмюром механизму на поверхности Pt, нагретой до высоких т-р (360—1100° К), в отсутствие и в присутствии электроотрицательных газов (ЭГ): Cl_2, CF_2Cl_2, O_2 и CO_2, а также N_2 и Ar. Вопреки предсказываемому теорией увеличению силы ионного тока i при впуске в сосуд ЭГ, наблюдено экспоненц. уменьшение (увеличение) i при впуске (откачке) Cl_2 и CF_2Cl_2, что не согласуется с теорией гетерог. ионизации Ленгмюра — де-Бура. Изучена зависимость i от конц-ии К на нагретой Pt и обнаружены максимумы i при нагревании Pt. Экспериментально установлено, что согласующийся с прежними теориями положительный температурный коэф. di/dT в зависимости от давления пара К и т-ры Pt может изменять свой знак, достигая больших отрицательных значений. Результаты объяснены на основе предлагаемой авторами модели поверхности Pt, состоящей из двух типов участков — активных и неактивных, на которых вероятность ионизации К равна соответственно 1 и 0. В последнем случае К адсорбируется в виде атомов, мигрирующих при повышении т-ры по поверхности Pt к границе активных участков, откуда К десорбируется в виде ионов. Такая интерпретация позволяет объяснить всю совокупность эксперим. фактов и не противоречит прежним теориям. З. Высоцкий

46132. **Адсорбция и диффузия кислорода на вольфраме. Гомер, Халм** (Adsorption and diffusion of oxygen on tungsten. Gomer Robert, Hulm J. K.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1363—1376 (англ.)

С помощью эмиссионного микроскопа (ЭМ), используя высокие коэф. аккомодации и ничтожно малую упругость пара O_2 при 4,2—20° К авторы изучали адсорбцию и поверхностную диффузию (ПД) O_2 на W в интервале 4,2—1700° К. Обнаружено 3 типа ПД. 1. В интервале $27° К \leqslant T \leqslant 77° К$ имеет место ПД с четкой границей пятен на экране ЭМ. Здесь весьма подвижные физ. адсорбированные (с теплотой адсорбции $\sim 2{,}3$ *ккал/моль*) молекулы O_2 мигрируют по поверхности неподвижного хемосорбционного слоя O_2 до его границы, где они хемосорбируются, попадая на непокрытые участки поверхности W. При $T \geqslant 40° К$ перемещение границы пятна замедляется начинающейся десорбцией физ. адсорбированного O_2 (выше 50° К скорость десорбции очень велика). ПД этого типа протекает на $\sim 80\%$ поверхности W с энергией активации $E_d \approx 0{,}89$ *ккал/моль*, т. е. $\sim 80\%$ хемосорбционного слоя образуется почти без затраты энергии активации даже при очень низкой т-ре ($\sim 27°$ К). 2. При $400° \leqslant T \leqslant 500°$ К и больших степенях покрытия θ наблюдается ПД атомов О в хемосорбционном слое с $E_d \approx 23—25$ *ккал/моль*. Граница пятна перемещается радиально от наиболее плотно упакованных граней решетки W. Этот тип ПД объясняется замедленной скоростью миграции атомов О по менее плотно упакованным граням, имеющим много «ловушечных центров» для атомов О (углы, ребра, углубления и т. д.). 3. При малых θ и $T \approx 600°$ К происходит ПД без видимой четкой границы пятен с $E_d \approx 30$ *ккал/моль*. Это явление объясняется миграцией атомов О от одного «ловушечного центра» к другому ($\sim 60\%$ от общего числа активных мест поверхности W). Вычисленная для различных типов ПД энтропия активации изменяется в пределах 7—13 э. ед. Наблюдаемое при 300° К медленное поглощение O_2 в хемосорбционном слое объясняется недиссоциативной хемосорбцией молекул O_2. Хемосорбционный слой стабилен вплоть до $\sim 700°$ К, где начинаются процессы десорбции и сильно зависящего от θ окисления; отсюда авторы полагают, что поверхность W, покрытого O_2 и нагревавшегося до $T \approx 1800°$ К, отличается от поверхности, частично покрытой O_2 при $T < 700°$ К (см. также РЖХим, 1956, 28664, 61203; 1958, 39082). З. Высоцкий

46133. О вероятности прилипания молекулы к поверхности при хемосорбции. Такаиси (A remark on the sticking probability in chemisorption. Takaishi Tetsuo), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1450—1451 (англ.)

Молекула адсорбата, попавшая на поверхность, испаряется с нее или хемосорбируется на ней. Если вероятности этих процессов равны соответственно $1/\tau_1$ и $1/\tau_2$, то на гладкой поверхности вероятность прилипания молекулы к поверхности $S = \tau_1/(\tau_1 + \tau_2)$. На шероховатой поверхности для испаряющейся молекулы имеется вероятность α не вернуться в газовую фазу, а реадсорбироваться на другом участке поверхности. В этом случае для кажущейся вероятности прилипания $\bar{S}$, т. е. для отношения числа исчезающих из газовой фазы к числу ударяющихся о поверхность молекул получается ф-ла $\bar{S}/(1 - \bar{S}) = (1 - \alpha)^{-1}(\tau_1/\tau_2)$. Для конкретной модели шероховатой поверхности, а именно для «гофрированной» поверхности, $\bar{S} = R\tau_1/(R\tau_1 - \tau_2)$, где R — коэф. шероховатости. Б. Беринг

46134. Двумерные переходы в адсорбционных монослоях. Фишер, Мак-Миллан (Two-dimensional transitions in adsorbed monolayers. Fisher B. B., McMillan W. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 1969—2970 (англ.)

В интервалах 66—84° К и 0—0,40 *мм* рт. ст. тщательно исследованы изотермы адсорбции Kr на NaBr, на которых имеются вертикальные скачки, обычно трактуемые как свидетельство двумерного фазового перехода в адсорбционном слое (РЖХим, 1954, 37512; 1955, 11387; 11389; 36991; 36992; 1956, 54098). Показано, что эти изотермы очень хорошо описываются ур-нием $\ln p(1 - \theta)/\theta^{1+\gamma} = -\beta(\chi - 2w\theta) + \mathrm{const}$ (1), где p — давление адсорбируемого газа, χ и w — энергии адсорбции и латерального взаимодействия, $\beta = 1/kT$, θ — степень покрытия, а $\gamma = d \ln \omega_\parallel{}^2/d \ln \theta$, где $\omega_\parallel$ — частота латеральных колебаний адсорбированных частиц (АЧ); в случае Kr $\gamma = 1$. Ур-ние (1) выведено авторами из предположения о локализованной адсорбции с латеральным взаимодействием АЧ с ближайшими соседями, при котором, кроме обычных эффектов, имеет место изменение $\omega \parallel$ АЧ. З. В.

46135. Энтропия хемосорбированного водорода. Такаиси, Кобаяси (Entropy of chemisorbed hydrogen. Takaishi Tetsuo, Kobayashi Akio), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1542—1544 (англ.)

На основании литературных данных по адсорбции водорода на платиновой черни и на порошкообразных восстановленных Cu и Ni произведена оценка колебательной энтропии (S в энтр. ед.), частот колебаний параллельно поверхности (ν) и энергий активации (V в *эв*) при поверхностной миграции атомов H на указанных поверхностях. Для оценки V принималось, что расстояния (l в A) между адсорбционными центрами равны расстояниям между ближайшими атомами на поверхности соответствующего металла. Для Pt-черни $5,5 > S > 3,7$; $5,1 \cdot 10^{12} > \nu > 2,0 \cdot 10^{12}$ и $0,11 > V > 0,014$ ($l = 2,76$). Для Cu: $2,3 > S > 1,5$; $8,6 \cdot 10^{12} > \nu > 5,5 \cdot 10^{12}$; $0,24 > V > 0,10$ ($l = 2,55$). Для Ni: $4,3 > S > 1,8$; $14 \cdot 10^{12} > \nu > 3,6 \cdot 10^{12}$; $0,60 > V > 0,04$ ($l = 2,48$). Значения V для Cu и Ni вполне правдоподобны, однако для Pt-черни V мало по сравнению с величиной kT, так как при таком значении V атомы водорода свободно мигрировали бы по поверхности, что противоречит опыту. Отсюда делается вывод, что в этом случае не все поверхностные атомы являются адсорбционными центрами. Отмечается, что подобный метод исследования колебаний хемосорбированных молекул наиболее применим при малых значениях частот, т. е. именно там, где применение метода, основанного на ИК-спектроскопии, затруднено. Б. Беринг

46136. Оценка роли колебательной энтропии в общей величине энтропии адсорбции. Такаиси (On the evaluation of the vibrational contribution to the entropy of adsorption. Takaishi Tetsuo), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 10, 1449—1450 (англ.)

Предлагается метод для вычисления изменения энтропии самого адсорбента в процессе хемосорбции на нем водорода, сопровождающейся диссоциацией последнего. Такое вычисление возможно, если независимо определить колебательную энтропию сорбированного водорода. Показано, что соответствующие частоты могут быть вычислены из положения максимума на эксперим. кривой $\Delta C = f(T)$. Здесь ΔC — разность теплоемкостей адсорбционных слоев H_2 и D_2 при достаточно низких т-рах. Обсуждаются возможности проведения подобного опыта с необходимой точностью. Б. Беринг

46137. Пример десорбционного гистерезиса при низких относительных давлениях на непористом адсорбенте: аммиак на графитированной саже. Холмс, Биб (An example of desorption hysteresis at low relative pressures on a nonporous adsorbent: ammonia on graphitized carbon black. Holmes James M., Beebe Ralph A.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 12, 1684—1686 (англ.)

В продолжение работы опубликованной ранее (РЖХим, 1955, 48613) измерена адсорбция N_2 при —195° и NH_3 при —78° на непористой графитированной саже (I) с уд. поверхностью 6,3 *м²/г* и средним диаметром частиц 5000 A. I прогревалась при 3100° и восстанавливалась в токе H_2 при 1000° для получения однородной поверхности. Восстановление не влияет на адсорбцию N_2 и NH_3. На изотерме адсорбции NH_3 обнаружен гистерезис (Г) в области значений относительного давления h 0,8—0,1. Отсутствие Г при адсорбции N_2 указывает на непористость I. Г авторы объясняют обратимым набуханием кристаллитов графита при адсорбции NH_3 (более крупные молекулы N_2 не могут проникнуть внутрь I). Вогнутость изотермы адсорбции NH_3 при $h < 0,5$ объясняется образованием островков адсорбата на неправильностях поверхности, а не на кислородных комплексах. А. Клячко

46138. Аргон, адсорбированный на графитированной поверхности. Определение теплоты адсорбции на основе структурной теории жидкостей. Пейс (Argon adsorbed on a graphitic surface. The heat of adsorption from lattice liquid theory. Pace E. L.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 6, 1341—1346 (англ.)

Рассчитана изостерич. теплота q адсорбции Ar на графитированной саже графон при 87,5° для степеней заполнения θ 0,5—2,3. Энергия связи атома с поверхностью рассматривается как сумма энергии связи изолированного атома с ниже лежащими слоями (u_1) и энергии взаимодействия между атомами в каждом слое (u_2). u_1 рассчитывается по ф-лам дисперсионного взаимодействия; u_2 вычислено из предположения, что атомы в слое образуют двумерный жидкий кристалл с плотнейшей гексагональной упаковкой. Для первых трех слоев Ar на графоне q равно соответственно 2380, 1290 и 1065 *кал/моль*. Рассчитанные значения q очень хорошо описывают опытную кривую с двумя максимумами при $\alpha = 0,9$ и 1,85, полученную в работе (РЖХим, 1955, 5382). А. Клячко

46139. Адсорбция сероуглерода на активном угле типа «Норит» в присутствии водяных паров и воздуха. Хшонщевски, Вроньски, Михальски (Adsorpcja dwusiarczku węgla na węglu aktywnym typu «Norit» w obecności pary wodnej i powietrza. Chrząszczewski Józef, Wroński Mie

zysław, Michalski Jerzy), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1957, Ser. 2, № 3, 139—143 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследована объемным методом (РЖХим, 1957, 57221; 1958, 32280) адсорбция (А) CS_2 на активированном угле (АУ) типа «Норит» в присутствии водяных паров и воздуха, причем установлено, что содержание влаги в АУ уменьшает его адсорбционные свойства. Это влияние выражается особенно четко для А самого воздуха, значительно слабее для А CS_2. Присутствие воздуха не влияет на степень А CS_2, так как кажущееся изменение адсорбционных свойств угля обусловливается десорбцией воздуха.

Резюме авторов

46140. **Адсорбция паров двойной жидкой смеси на углях в зависимости от состава при 40°. Горбачев С. В., Кудряшов И. В.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 380—388

Описана методика определения парц. адсорбции из парообразной фазы компонентов двойной жидкой смеси. При постоянной т-ре парц. давления паров определяются составом жидкой фазы, который находится рефрактометрически; суммарная адсорбция определялась на пружинных весах. Определена селективная адсорбция толуола на двух марках угля в системе толуол — изооктан в зависимости от состава парообразной и жидкой фаз при 40°. Селективная адсорбция толуола на угле КАД-йодный выше, чем на угле Е.

В. Березкин

46141. **Исследование многофазных систем методом ядерного магнитного резонанса. Время жизни молекул воды в адсорбированном состоянии на силикагеле. Зиммерман, Бриттин** (Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel. Zimmerman J. R., Brittin W. E.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 10, 1328—1333 (англ.)

Методом ядерного магнитного резонанса исследованы свойства воды, адсорбированной на силикагеле. Описание метода и аппаратуры см. РЖХим, 1958, 4009. Развита стохастич. теория времен релаксации, которые непосредственно определяются этим методом, для многофазных систем; рассмотрены предельные случаи очень быстрого и очень медленного обмена. Общая теория применена далее к случаю двухфазной системы. Рассмотрены случаи поперечной (по отношению к магнитному полю) и продольной релаксации. Для некоторого фиксированного значения величины адсорбции воды на силикагеле показано, что система одновременно ведет себя как двухфазная по отношению к «поперечным измерениям» и как однофазная по отношению к «продольным». Анализ этого явления в свете общей теории позволяет оценить среднее время жизни молекулы воды на силикагеле при данной степени покрытия (0,0434 *г* H_2O на 1 *г* SiO_2) $t \sim 3 \cdot 10^{-3}$ сек.

Б. Беринг

46142. **Исследование химической адсорбции на твердых растворах закиси никеля. Кейер Н. П., Кудева Л. Н.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 259—262

Измерены кинетич. изотермы адсорбции O_2 (I), CO_2 (II), CO (III) и C_2H_2 (IV) на NiO и твердых р-рах Li_2O-NiO и Fe_2O_3-NiO. При растворении Li_2O в NiO скорость адсорбции III и IV снижается, а скорость адсорбции I и II увеличивается. Введение Fe_2O_3 в NiO понижает скорость адсорбции I. Электропроводность сорбента при адсорбции I возрастает, а при адсорбции III и IV уменьшается. Предложен механизм хемосорбции и катализа на твердых р-рах NiO.

В. Березкин

46143. **Свойства жидкостей, содержащихся в капиллярах. Часть IV. Изостерические теплоты адсорбции. Пури, Ханна, Майер** (Studies in properties of capillary-held liquids. Part IV. Isosteric heats of adsorption. Puri Balwant Rai, Khanna Som Nath, Myer Y. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 10, B456—B458 (англ.)

По ур-нию Клаузиуса — Клапейрона рассчитаны изостерич. теплоты адсорбции *q* бензола, хлороформа, воды, диоксана, ацетона и этилового спирта на силикагеле, алюмогеле и бентоните. Зависимость давления в системе от т-ры (между 25 и 50°) для разных степеней заполнения *α* измерена методом, описанным раньше (РЖХим, 1957, 68520). Для всех жидкостей *q* не зависит от природы сорбента и понижается с увеличением *α*, но не достигает теплоты конденсации. Часть III см. РЖХим, 1958, 39087.

А. Клячко

46144. **Адсорбция из жидких смесей, содержащих азотистые основания, на гелях окислов. Киплинг, Пикалл** (Adsorption by oxide gels from liquid mixtures containing nitrogenous bases. Kipling J. J., Peakall D. B.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 184—189 (англ.)

Изучена адсорбция пиридина, пиперидина и *н*-бутиламина из смесей с бензолом или с циклогексаном на гидроокиси алюминия (бёмите и γ-Al_2O_3) и силикагеле. В начале процесса происходит необратимая адсорбция азотистых оснований на части поверхности. При этом, по-видимому, образуются координационные связи между атомами N основания и атомами Al или Si окисла. Хемосорбционный характер первой стадии процесса подтверждается большой величиной изостерич. теплоты адсорбции и ростом ее с уменьшением степени покрытия поверхности. Хемосорбция растет в ряду пиридин < *н*-бутиламин < пиперидин, увеличиваясь с ростом константы диссоциации оснований. На части поверхности, оставшейся свободной после хемосорбции, происходит физ. адсорбция компонентов смеси в кол-вах, зависящих от ее состава. Физ. адсорбция оснований из жидких смесей больше, чем углеводородов.

И. Слоним

46145. **Адсорбция микроколичеств урана гидроокисью железа и десорбция его карбонатным методом. Старик И. Е., Старик Ф. Е., Аполлонова А. Н.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 121—128

В работе показано, что соосаждение микроколичеств U с гидроокисью железа происходит путем адсорбционного захвата. Исследование адсорбционной способности гидроокиси железа показало, что в аммиачной среде практически полная адсорбция микроколичеств U (10^{-5}—10^{-8} *г*) наступает в интервале pH 5—8. Адсорбция U в карбонатной среде характеризуется резким максимумом при pH 5,3; при pH 3—3,5, а также при pH > 7,0 адсорбция U отсутствует. Разработаны условия колич. отделения U (10^{-6}—10^{-8} *г*) от весомых кол-в железа (U : Fe = 1 : 10^5) карбонатным методом. Найдены условия соосаждения микроколичеств U с метатитановой к-той.

В. Березкин

46146. **Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью алюминия. Вознесенский С. А., Пушкарев В. В., Багрецов В. Ф.**, Ж. неорган. химии, 1958, 3, № 1, 235—239

Изучена сорбция микроколичеств Cs^{137}, Sr^{89}, Sr^{90}, Ce^{144}, Ru^{106} осадками гидроокиси Al в интервале pH 4—10. Сорбция всех изученных катионов резко зависит от pH и достигает максим. значения: Ru при pH 7,0, Ce pH 7,5, Sr pH 9,0. Cs практически не сорбируется. Ru и Ce сорбируются по ионообменному механизму, Sr — за счет образования алюмината.

В. Б.

46147. **Химия сера-органических соединений, типа встречающихся в нефтях и нефтепродуктах. Сообщение II. Изотермы адсорбции на силикагеле некоторых меркаптанов, дисульфидов и сульфидов. Оболонцев Р. Д., Айвазов Б. В.**, Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 12, 54—67

Изучены изотермы адсорбции (ИА) на силикагеле 24 синтетич. сера-органич. соединений (I), элементарной серы, 4 ароматич. углеводородов и ацетона. Показано, что наиболее полно ИА описываются ур-нием $a = l[1 - \exp(-\alpha c)]^{\beta}$, где l — предельное значение величины уд. адсорбции, α и β — параметры, c — исходная конц-ия в-ва в р-ре. Рассмотрена принципиальная возможность хроматографич. разделения различных групп, а также изомерных I. Теоретически рассмотрен и экспериментально подтвержден случай хроматографич. анализа пятикомпонентной смеси I. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 43258. Резюме автора

46148. **Адсорбция смачивателя ДБ на окиси свинца в статических условиях. Ермилов П. И.,** Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, **2**, 103—112

Изучена адсорбция смачивателя ДБ на порошке PbO с уд. поверхностью 1,5—1,6 *м²/г*. Показано, что при отмывке водой только ~ 0,5 смачивателя остается в адсорбированном состоянии, что соответствует мономолекулярному слою. Автор рекомендует при эксплуатации производственных установок для мокрого улавливания пыли промывать собранный шлам водой, что позволит снизить расход смачивателя в 2 раза. И. Гуревич

46149. **Межплоскостная сорбция жидких смесей монтмориллонитом. Система монтмориллонит — вода — ацетон — NaCl. Амиль, Мак-Юан** (Interlamellar sorption of mixed liquids by montmorillonite: the system montmorillonite — water — acetone — NaCl. Amil A. Ruiz, MacEwan Douglas M. C.), Kolloid-Z., 1957, **155**, № 2, 134—135 (англ.)

Рентгенографическим методом изучено набухание Na-бентонита в р-рах NaCl в воде, ацетоне и их смесях. При сорбции ацетона межплоскостные расстояния в монтмориллоните (I) возрастают до 17,2 A. Прибавление воды увеличивает сорбцию между плоскостями решетки I. При содержании в ацетоне 15% воды наблюдается «полное» набухание: слои I расходятся на большое расстояние (более 50 A), сохраняя, однако, параллельную ориентацию. Набухание I уменьшается при прибавлении NaCl. На диаграмме в координатах процент ацетона — нормальность NaCl определены области «ограниченного» и «полного» набухания I. И. Слоним

46150. **Изучение сопряженного осаждения никеля и цинка совместно с гидроокисью алюминия методом полярографии. Коваленко П. Н.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1769—1776

С увеличением конц-ии (c) NH_4OH до определенного предела соосаждение никеля и цинка понижается до незначительных кол-в, в то же время $Al(OH)_3$ в небольшой степени растворима в NH_4OH. Увеличение конц-ии NH_4Cl позволяет снизить c настолько, что растворение $Al(OH)_3$ практически не происходит, а соосаждение никеля и цинка остается незначительным вследствие обменной адсорбции ионов NH_4^+ с вытеснением Ni^{2+} и Zn^{2+}. Адсорбция ионов никеля и цинка гидроокисью алюминия подчиняется эмпирич. ур-нию Фрейндлиха. По резюме автора

46151. **Новая интерпретация кислотных и основных структур в углях. I. Лактонные группы обычного и флуоресцеинового типов в углях. Гартен, Уэйсс, Уиллис. II. Система хромен-карбониевый ион в угле. Гартен, Уэйсс** (A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. I. Lactone groups of the ordinary and fluorescein types in carbons. Garten V. A., Weiss D. E., Willis J. B., II. The chromene — carbonium ion couple in carbon. Garten V. A., Weiss D. E.), Austral. J. Chem., 1957, 10, № 3, 295—308; 309—328 (англ.)

I. Методами потенциометрич. титрования, метилирования поверхности сажи (I) и угля из сахара (II) диазометаном с последующим гидролизом образующихся CH_3O-групп, измерением адсорбции щелочи на I и II и их ИК-спектров поглощения изучены адсорбционные свойства и строение поверхности беззольной I с высокой кислотностью поверхности и II, активированных при т-рах в интервале 400—800° в атмосфере N_2 или воздуха и окисленных затем кислородом воздуха при нагревании. Часть CH_3O-групп метилированных I и II легко гидролизуется разб. к-той, другая часть не гидролизуется. В отличие от прежнего вывода авторов (РЖХим, 1956, 3572), что вся кислотность углей определяется присутствующими на их поверхности фенольными группами, на основании новых опытных данных высказано предположение, что гидролизующиеся CH_3O-группы образуются при метилировании поверхностных лактонных групп фталеинового типа, а негидролизующиеся CH_3O-группы — при метилировании поверхностных фенольных групп I и II. Так как адсорбционная емкость I и II по отношению к щелочи превышает суммарное кол-во CH_3O-групп, то, как полагают авторы, остальная доля кислотности обусловлена наличием на II и I нормальных лактонных групп, не реагирующих с диазометаном. Изучено влияние т-ры и степени окисления I и II на конц-ию этих 3 типов поверхностных групп. Анализ снятых в интервале 1500—2000 *см*$^{-1}$ ИК-спектров исходных, метилированных и насыщ. натрием I и II подтверждает наличие карбонильных групп, способных к превращению в эфирные при метилировании и к поглощению щелочи.

II. Измерением сорбции метиленового голубого, снятием изотерм адсорбции HCl и вытеснения ее толуолом, а также восстановлением борогидридом Na изучены адсорбционные свойства и строение поверхности I и II, активированных в атмосфере N_2 или воздуха при 800°. Полученные авторами и литературные данные свидетельствуют, что адсорбция минер. к-т на I и II из разб. р-ров является хим. р-цией, протекающей с окислением углерода молекулярным O_2 и образованием H_2O_2; в более конц. р-рах, кроме того, происходит физ. адсорбция к-ты. Для объяснения полученных данных и согласования теорий Шилова, Фрумкина и Стенберга о строении и свойствах углей авторы предлагают гипотезу о наличии пирановых структур на поверхности II и некоторых I. Исходя из известных свойств системы хромен (бензопиран) — ион бензопирилия, авторы полагают, что наличие хроменовой структуры на поверхности II и I может объяснить зависимость адсорбции к-ты из разб. р-ров от парц. давления O_2, образование H_2O_2 при адсорбции к-ты и линейную зависимость потенциала угольного электрода от pH р-ра. Рассматривая пару хромен — ион бензопирилия как обратимую редокс-систему, авторы вывели ур-ние для равновесного редокс-потенциала E, количественно согласующееся с литературными эксперим. данными по зависимости адсорбции к-ты от E и парц. давления O_2. Гипотеза о наличии хроменовой группы на II и I применена для объяснения: 1) кинетич. особенностей р-ции каталитич. окисления ионов Fe^{2+} молекулярным O_2 в р-ре к-ты в присутствии восстановленного угля; 2) свойств саж как активных наполнителей каучука при вулканизации. З. Высоцкий

46152. **Об обезвоживании некоторых активированных и неактивированных углей при нагревании. Бертье, Курти** (Sur la dessiccation de quelques charbons, activés ou non, par chauffage. Berthier Paulette, Courty Clément), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 5, 529—531 (франц.)

Угли различного происхождения, активированные и неактивированные, в виде гранул или тонко измельченные, при высушивании при 110° дают подобные

кривые обезвоживания. После удаления 90% всей содержащейся в углях воды скорость обезвоживания резко падает. Исключение составляет уголь из мягкого дерева с очень тонкими порами, обезвоживание которого замедляется уже после удаления 50% воды.
Т. Шашкина

46153. **Влияние различных факторов на адсорбционные свойства бентонитов. Крянский О. Б.,** Изв. высш. учебн. заведений. Пищ. технол., 1957, № 1, 77—82

Изучено влияние различных факторов на адсорбционные свойства бентонитов (I) асканского и огланлинского месторождений. Теплоты смачивания I водой и бензолом и их обесцвечивающие свойства по отношению к подсолнечному маслу резко зависят от природы поглощенного катиона: NH_4^+, Ba^{2+}, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, H^+. Наибольшее влияние на адсорбционные свойства I оказывает обработка серной и соляной к-тами. Теплота смачивания I водой увеличивается при обработке 1—3 н. к-тами и несколько уменьшается при увеличении конц-ии к-ты до 6 н. Прокаливание I при 100—200° улучшает их обесцвечивающие свойства.
В. Березкин

46154. **Адсорбционная активность гидроокиси кадмия в зависимости от условий получения. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф.,** Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 673—677 (рез. англ.)

По поглощению паров бензола, красителей из водн. р-ров и салициловой к-ты из бензольных р-ров изучена адсорбционная активность $Cd(OH)_2 \cdot H_2O$ (I) и комплексных соединений основных йодистых солей кадмия $3Cd(OH)_2 \cdot 2CdJ_2$ (II) и $8Cd(OH)_2 \cdot CdJ_2$ (III). II получен осаждением из р-ра CdJ_2 в интервале pH 4,2—8,2, а III — при pH 11,24. Комплексы II, имеющие одинаковый состав, но осажденные при различном pH, имеют различную структуру и адсорбционную активность. С увеличением pH и т-ры осаждения размеры частиц осадков увеличиваются.
В. Березкин

46155. **Быстрый метод определения степени пористости поверхности твердого тела. Бертон** (Méthode rapide de détermination, en surface, du degré de porosité d'un solide. Berton Alain), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 25, 2264—2265 (франц.)

Для определения степени пористости поверхности твердого тела измеряют скорость впитывания в него капли жидкости определенного объема. Для тел с большой пористостью, напр. тканей, используют вазелиновое масло, трикрезилфосфат, глицерин, для кирпича, гипса, мела — диэтилфталат или водн. глицерин, для малопористых тел — ксилол или спирты. Желательно, чтобы применяемая жидкость имела небольшое поверхностное натяжение. Метод может быть использован для оценки качества керамич. изделий, бумаги и др. Измерение скорости впитывания жидкости в тело с определенной пористостью может быть использовано и в аналитич. целях.
И. Слоним

46156. **Основы хроматографии. Ким Ен Ир,** Чосон Якхак, 1957, № 1, 14—17 (кор.)

Обзор.

46157. **Работа хроматографических колонок в условиях равновесия при наличии продольной диффузии. Фронт окончательной формы. Лайтфут** (Equilibrium operation of chromatographic columns with longitudinal diffusion: final form fronts. Lightfoot E. N.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 12, 1686 (англ.)

Рассмотрена задача расчета хроматографич. процессов с учетом влияния продольной диффузии для нелинейных изотерм сорбции в условиях равновесия для тех случаев, когда фронт хроматограммы приближается к окончательной форме. Рассматривается стационарный поток р-ра постоянного состава через очень длинную колонку при значительной величине отношения диаметра трубки к диаметру частиц сорбента. На основе ур-ния материального баланса составлено дифференциальное ур-ние, которое интегрируется при некоторых допущениях. Полученное решение может служить для корреляции данных и для определения изотерм адсорбции.
Б. Анваер

46158. **Исследование продольного переноса при движении растворов через несорбирующую шихту. Ампилогов И. Е., Харин А. Н., Курочкина И. С.,** Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 141—145 (рез. англ.)

Разработана методика исследования продольного переноса при движении р-ров через несорбирующую шихту. Определены коэф. продольного переноса (D^*) водн. р-ров уксусной и масляной к-т для разных скоростей подачи р-ров и разных диаметров зерен стеклянной шихты. Показано, что D^* уксусной и масляной к-т совпадают. Найдено ур-ние, выражающее связь между D^*, диаметром зерен шихты d и линейной скоростью подачи р-ра α' $D^* = (0{,}079 + 1{,}4\,d)\alpha' + 0{,}06\,d - 0{,}0029$.
Резюме авторов

46159. **Определение энергии внутримолекулярных водородных связей с помощью хроматографии на бумаге. Франц** (Die Bestimmung der intramolekularen Wasserstoffbrückenenergie mittels Papierchromatographie. Franc Jaroslav), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 8, 1069—1071 (нем.)

Найдено, что установленные ранее (РЖХим, 1956, 77780) соотношения между R_M, R_f и дипольным моментом в-ва μ в некоторых случаях не выполняются. Эксперим. значения R_M отклоняются от теоретических в тех случаях, когда рассчитанный теоретически μ не совпадает с опытным, напр. при наличии внутримолекулярной водородной связи (ВВС). При изучении рядов ароматич. изомеров установлена колич. зависимость между отклонением ΔR_M от теоретич. значения R_M для данного изомера и энергией W ВВС, а именно: $W = 13\,\Delta R_M$ *ккал/моль*. Вычисленные значения W для ряда ароматич. соединений заключены в пределах от $1{,}3 \pm 0{,}1$ (для *о*-хлорфенола) до $10{,}8 \pm 1{,}1$ (для *о*-аминобензокислоты) и хорошо совпадают с литературными данными. С помощью этого метода вычислено также уменьшение W из-за стерич. помех. Важным преимуществом метода является то, что для анализа требуется ничтожное кол-во в-ва и при этом совершенно неважно наличие примесей, так как в процессе хроматографии происходит отделение последних.
Л. Дмитренко

46160. **Двумерная хроматография на вращающемся бумажном кружке. Мак-Доналд, Мак-Кенделл** (Two-dimensional chromatography on a rotating paper disk. McDonald Hugh J., McKendell Lawrence V.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 616—617 (англ.)

Для получения двумерных хроматограмм на вращающемся бумажном кружке диам. 45 *см* (РЖХим, 1957, 40812) сначала хроматографируют пятна, нанесенные на расстоянии 7 *см* от центра по общему диаметру, высушивают бумагу, разрезают кружок перпендикулярно направлению миграции пятен и хроматографируют в поперечном направлении, укрепляя сегменты (за один из концов) в центре диска. Получение двумерной хроматограммы длится менее 20 мин.
Л. Дмитренко

46161. **Газовая хроматография и изотермы сорбции смесей на алкиламмонийбентонитах. Баррер, Хамптон** (Gas chromatography and mixture isotherms in alkyl ammonium bentonites. Barrer R. M., Hampton M. G.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1462—1475 (англ.)

Замена Na^+ и Ca^{2+} в природном монтмориллоните (М) на компактные, напр. алкиламмониевые, органич. катионы увеличивает межплоскостные расстояния в М и повышает селективность сорбции различных паров на М. Описанным ранее (РЖХим, 1956, 32151) методом получены $(C_2H_5)_4N^+$-М, $(CH_3)_4N^+$-М и $CH_3NH_3^+$-М и изучена сорбция на них O_2, N_2, Ar и паров пиридина (I), тиофена (II), бензола (III), толуола (IV), метанола (V), *н*-гептана (VI), *н*-гексана (VII), CCl_4 (VIII), циклогексана (IX), изооктана (X), циклогексанона (XI), циклогексанола (XII) и ряда смесей этих в-в. Газовой хроматографией на колонках с $(CH_3)_4N^+$-М отчетливо разделены смеси **III + IX, IV + IX, III + VI, III + VIII, III + IV, VIII + V, IX + XII, VI + V, IX + + VII, X + VI, IX + VI**; удовлетворительно разделяются смеси **III + II, IX + VIII** и плохо — смеси **V + + III, V + IV, IX + X, IX + XI**. На колонках с $CH_3NH_3^+$-М хорошо разделяются смеси **III + IX, V + IV, VI + V, III + X, VI + X**, удовлетворительно **III + IV, III + II, III + VI**, плохо **IV + VI, II + VI, IV + II**. Хроматографич. разделение двойных и многокомпонентных систем производилось также пропусканием жидкой смеси через колонку с безводн. алкиламмоний-М. По величине сорбируемости на $(CH_3)_4N^+$-М изученные в-ва располагаются в ряд: **I > II > III > > IV > V > VI > VII, VIII, IX, X, XI**; по сорбируемости на $CH_3NH_3^+$-М — в ряд: **V > VI, IV, II, III > IX, X**. Хроматография на алкиламмоний-М позволяет разделять значительные кол-ва жидких смесей на сравнительно небольших колонках. И. Слоним

46162. Ионообменники и их техническое применение. II. Янссен (Ionenuitwisselaars en hun technische toepassing. II. Janssen C.), Polytechn. tijdschr., 1957, A12, № 37-38, 809—813 (гол.)

Обзор. Часть I см. РЖХим, 1958, 28114.

46163. Адсорбция и обмен серебро — ионы серебра. Кинг, Леви (Adsorption and silver-silver ion exchange. King Cecil, Levy Boris), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 910—314 (англ.)

С помощью S^{35} измерена адсорбция (А) Ag_2SO_4 на Ag. Величина А зависит от конц-ии как SO_4^{2-}, так и Ag^+. Na_2SO_4 также адсорбируется на Ag. Легкий налет сульфида Ag на поверхности Ag мало влияет на А, но 1-минутная обработка 0,1 *М* р-ром KCN практически устраняет А. Часть Ag_2SO_4 адсорбируется необратимо. При изучении обмена $Ag—Ag^+$ с помощью Ag^{110} установлено, что в начале обмен происходит быстро, но затем значительно замедляется вследствие тормозящего действия А Ag_2SO_4. При повторном смывании адсорбированного Ag_2SO_4 удается значительно повысить величину обмена за данное время. Обмен между металлом и адсорбированной солью идет скорее, чем между последней и р-ром.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 4, 2240. H. Leidheiser

46164. Соотношение между объемом выщелачивающего раствора и весом минерала и влияние степени разбавления раствора на обмен ионов кальция, магния, калия и натрия кремнистых минералов. Митра, Пракаш (Effect of the ratio of the volume of the leaching solution and weight of the mineral, and dilution in the exchange of calcium, magnesium, potassium and sodium from different cation exchange systems. Mitra S. P., Prakach Dharam), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 12, 1149—1156, XCIV (англ.; рез. русск.)

Обмен ионов Ca, Mg, K и Na кремнистых минералов, как, напр., каолинит, монтмориллонит, галоизит, вермикулит, биотит и мусковит, зависит от соотношения между минералом и р-ром. Чем выше это соотношение, тем большее кол-во катионов (Кт) подвергается обмену. Обмен Кт минералов зависит также от конц-ии р-ра. Степень разбавления имеет несколько бо́льшее влияние на обмен катионных пар различной валентности, чем на обмен катионных пар одинаковой валентности. Можно установить как правило, что кол-во Кт, подвергающихся обмену, возрастает с ростом конц-ии выщелачивающего р-ра. Однако скорость возрастания кол-ва Кт падает с ростом конц-ии выщелачивающего р-ра. Резюме авторов

46165. Электродиализ с применением ионообменных мембран. I. Факторы, ограничивающие степень обессоливания. Партридж, Пирс. II. Деминерализация растворов, содержащих аминокислоты. Пирс (Electrodialysis using ion-exchange membranes. I. Factors limiting the degree of desalting. Partridge S. M., Peers A. M. II. Demineralization of solutions containing amino-acids. Peers A. M.), J. Appl. Chem., 1958, **8**, № **1**, 49—59; 59—67 (англ.)

I. Описан электродиализатор, состоящий из 25 отделений, каждое из которых сложено из двух ячеек (обессоливающая и концентрирующая). Все ячейки разделены последовательно чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами (Мб), с перфорированными прокладками из полиэтилена, толщиной 1,58 *мм*. Через нечетные ячейки протекает обрабатываемый р-р, через четные — вода. Излагаются теория действия аппарата и результаты ее проверки на р-ре KCl. Совпадение эксперим. и теоретич. значений эффективности по току в начальных стадиях процесса удовлетворительно, но по мере обессоливания р-ра эффективность по току отстает от теоретич. значения. С повышением плотности тока *j* увеличивается и предельная конц-ия солей, не удаляемых из р-ра. Помимо концентрационной поляризации Мб и несовершенства избирательности, эта ограниченность обессоливающего действия объясняется недостатками конструкции перфорированных полиэтиленовых разделителей: необходимо еще более сблизить Мб и изменить форму перфораций.

II. Изложена теория разделения компонентов смеси электролитов, у которых отношение чисел переноса ионов в свободном р-ре и в Мб различно. Степень разделения есть функция *j*. Теоретически определены и подтверждены на опыте оптимальные условия отделения NaCl от аминокислот в 3-членной ячейке, разделенной катионитовыми и анионитовыми Мб. Наибольшая полнота обессоливания достигается при малых *j*, причем анодное пространство должно быть заполнено к-той, а катодное — щелочью. В. Анохин

46166 Д. Сравнительная характеристика некоторых ионообменных сорбентов в целях использования их для анализа фармацевтических препаратов. Ненинска Л. А. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, М., 1957

См. также: Адсорбция 45826, 47033—47035, 47938, 48116. Поверхн. натяжение 45922, 47969. Хроматография 46414, 46452, 46455, 46545—46548, 47857; 17465Бх, 17476Бх. Ионный обмен 46073, 46453, 47057. Электрофорез 46550; 17452Бх, 17461Бх, 17470Бх. Тонкие пленки 46065. Монослои 46534

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

46167. Коллоидная природа смесей жидкостей вблизи критического состояния. II. Фольмер (Die kolloidale Natur von Flüssigkeitsgemischen in der Umgebung des kritischen Zustandes. II. Volmer M.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № **5-6**, 307—320 (нем.)

В смеси жидкостей при т-ре T, несколько превышающей крит. т-ру растворения T(кр.), вследствие флуктуационных локальных понижений т-ры должны возникать частицы новой фазы, ограниченные поверхностями раздела от остальной смеси. Средняя величина и вероятность образования таких частиц тем больше, чем меньше разность $\Delta T = T$(кр.) $- T$; вблизи T(кр.) образуется колл. система с частицами, средний диаметр которых в десятки раз больше, чем диаметр молекул жидкости. Автор принимает, что объем частиц равен $\sim 1/2$ объема v, определяемого ур-нием для локальных флуктуаций т-ры $\Delta T^2/T^2 = k/c_p \cdot v$, где k — постоянная Больцмана и c_p — теплоемкость 1 $см^3$ жидкости. Анализ литературных данных по степени поляризации рассеянного света, вязкости и давлению паров ряда жидких смесей вблизи крит. точки растворения подтверждает представления автора о колл. природе этих систем. Часть I см. РЖХим, 1957, 65823.
И. Слоним

46168. **Влияние механической обработки на реакционную способность твердых тел. Незер, Шольц** (Der Einfluß einer mechanischen Bearbeitung auf das Reaktionsvermögen von festen Stoffen. Naeser Gerhard, Scholz Werner), Kolloid-Z., 1958, 156, № 1, 1—8 (нем.)

Продолжительная обработка на вальцах при комнатной т-ре тонких порошков твердых тел значительно увеличивает их реакционную способность. Т-ра спекания порошков доломита и кварца уменьшается на 100—150°. Р-ция между обработанными порошками Fe_2O_3 и SiO_2 происходит при значительно более низкой т-ре. Скорость растворения порошка Fe в HCl увеличивается в $\geqslant 6$ раз, т-ра восстановления железных руд, а также чистых окислов металлов: Fe_2O_3, Fe_3O_4, Cr_2O_3, NiO, MoO_3, WO_3 уменьшается на 40—150°, а т-ра термич. разложения MnO_2 на 50—220°. Механич. обработка сильно увеличивает гигроскопичность порошков $CaCO_3$ и CaF_2. Модельными опытами со смесями порошка Fe с Fe_3O_4 и C показано, что при механич. обработке возрастает реакционная способность неметаллич. включений в стали и расширяются линии на порошкограммах образцов. Определенное расчетом, по понижению т-ры восстановления, увеличение энергии при механич. обработке для Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO и CuO равно, соответственно, 2,2; 4,0; 0,65; 0,4 *ккал/моль*. Калориметрич. определение теплоты растворения обработанного и необработанного образца CuO в HCl дает ту же величину.
И. Слоним

46169. **Реология. II. Исследование суспензий в капиллярном вискозиметре. Наканиси, Янагава** (Nakannishi Susumu, Yanagawa Tetsunosuke), Досиса кадаку кайси, Doshisha Engng Rev., 1957, 8, № 1, 19—23 (англ.; рез. японск.)

В капиллярном вискозиметре изучены кривые течения суспензий $CaCO_3$ (размер частиц $\leqslant 0,1$ μ, уд. поверхность 13,8 $м^2/г$) в полибутилене, состоящем из разветвленных углеводородных молекул (средний мол. вес 250—300, плотность 0,87 $г/см^3$). Ньютоновский характер течения сохранялся до конц-ии $CaCO_3$ 9%. Добавление стеариновой к-ты приводило к повышению вязкости и к появлению кривых течения неньютоновского типа. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 631.
И. Влодавец

46170. **Пути приближения и удаления двух шаров в вязкой жидкости, подвергаемой деформации сдвига. Муни** (The paths of approach and recession of two spheres in a shearing viscous liquid. Mooney M.), J. Coloid Sci., 1957, 12, № 6, 575—580 (англ.)

Вывод опубликованного ранее без доказательства (I. Colloid, Sci, 1951, 6, 162) положения, что пути приближения и удаления двух твердых шаров, взвешенных в вязкой жидкости, подвергаемой сдвигу, криволинейны и представляют собой зеркальные изображения друг друга (РЖХим, 1958, 7353). Вначале доказывается, что под действием гидродинамич. сил 1-го порядка сближающиеся шары вообще не могут соприкоснуться. Рассмотрение общих ур-ний вязкого течения и граничных условий (в бесконечности и на поверхности шаров) для различных возможных случаев взаимного перемещения показывает, что скорости шаров относительно их общего центра тяжести (ОЦТ) имеют те же свойства симметрии, что и относительные скорости, откуда следует, что пути приближения и удаления любого из шаров относительно ОЦТ являются зеркальными изображениями друг друга по отношению к плоскости, проходящей через ОЦТ и движущейся вместе с ним. Описанное в литературе (РЖХим, 1958, 7353) вращение дублетов из двух соприкасающихся шаров вызвано действием мол. сил, не учитываемых развитой автором гидродинамич. теорией.
И. Влодавец

46171. **Роль структуры зерен наполнителя в структурировании битумных суспензий. Терлецкая Л. С.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 760—762 (рез. англ.)

Показана роль структуры зерен наполнителя в битумных суспензиях. Наряду с величиной и характером поверхности особое значение имеет пористая структура зерен наполнителя, вызывающая фракционирование битума в результате избирательного капиллярного всасывания наименее вязких компонентов битума. В результате повышаются механич. прочность, вязкость и модуль упругости на сдвиг системы в целом. Плотные и крупнопористые наполнители не обладают подобным действием и образуют смеси с низкой пластич. прочностью.
В. Спиридонова

46172. **О кривых нейтрализации коллоидных кислот гидроокисями щелочноземельных металлов. Гупта** (On the neutralisation curves of colloidal acids with alkaline earth hydroxides. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1957, 23, № 5, 256—258 (англ.)

Описанным ранее (РЖХим, 1957, 30239) методом выведены ур-ния для потенциометрич. и кондуктометрич. титрования колл. к-т р-рами $Ba(OH)_2$. Для случая слабо ионизированных функциональных групп теоретич. кривые не совпадают с эксперим. вследствие агрегирующего влияния интермицеллярных ионов Ba^{2+}. Для колл. к-т с сильно ионизирующимися группами рассчитанные кривые близки к полученным при титровании золей AgJ и серы.
И. Слоним

46173. **О механизме коагуляции бутадиенстирольного латекса. Гликман С. А., Корчагина Е. П.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 657—661 (рез. англ.)

Нефелометрическим методом установлено, что пороги коагуляции (ПК) 0,01%-ных латексов бутадиенстирольного каучука СКС-30А электролитами по абс. величине соответствуют обычным ПК гидрофобных золей. Для NaCl ПК в 200 раз выше, чем для $CaCl_2$. С повышением конц-ии латекса ПК возрастают, а различия в действии NaCl и $CaCl_2$ сглаживаются. Конц-ии полной коагуляции для NaCl в 30 раз выше, чем для $CaCl_2$, и не зависят от конц-ии латекса; таким образом, роль электролитов не ограничивается снижением ζ-потенциала. Показано, что понижение ζ до крит. значения вызывает первую стадию коагуляции — образование первичных агрегатов, объем которых в ~ 10 раз превышает объем исходных глобул. Введение гидрохинона не влияет на ПК и на объем первичных частиц. Вторая стадия коагуляции — слипание первичных агрегатов — может быть модифицирована или вообще устранена добавками гидрохинона, фенола и некоторых других неэлектролитов. В присутствии 0,8% фенола полная коагуляция

может быть осуществлена при значительно меньшем расходе NaCl. И. Влодавец

46174. Влияние ионов металлов на поверхностные химические явления. I. Коагуляция золя сернистого мышьяка хлоридом алюминия, хлоридом железа (3+) и нитратом тория. Миямото (The effect of metallic ion on the surface chemical phenomena. I. Coagulation of arsenic trisulfide sol by aluminum chloride, ferric chloride and thorium nitrate. Miyamoto Shigeru), Кюсю дайгаку ригакубу киё, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., 1957, C2, № 4, 167—182 (англ.)

Путем измерения мутности золя As_2S_3 (10^{-3} *моль/л*) установлены значения порогов коагуляции (ПК) золя электролитами. ПК $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $Th(NO_3)_4$ возрастают с повышением pH, ПК NaCl, $CaCl_2$ и $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ остаются постоянными при pH 3,0—6,0, а затем также начинают возрастать. Аддитивность коагулирующего действия свидетельствует об отсутствии антагонизма ионов. Старение р-ра $AlCl_3$ не влияет на ПК, тогда как старение р-ра $FeCl_3$ приводит к повышению ПК. Нагревание повышает ПК $AlCl_3$ и $FeCl_3$. Логарифм ПК линейно убывает при возрастании логарифма заряда катионов в хлоридах металлов. Применение этой зависимости к вычислению валентности катионов из значений ПК р-ров $AlCl_3$, $FeCl_3$ и $Th(NO_3)_4$ показало, что с повышением pH валентности убывают. Анализ характера наблюдаемых изменений приводит к предположению об образовании полинуклеарных гидролитич. катионов высокой валентности в результате конденсации или полимеризации более простых (мононуклеарных) катионов, образующихся при гидролизе этих солей. И. Влодавец

46175. Характеристика растворов полиэлектролитов. I. Молекулярное фракционирование на ионообменных смолах. Хартлер (Characterization of polyelectrolyte solutions. I. Molecular fractionating on ion exchange resins. Hartler Nils), Acta chem. scand., 1957, 11, № 7, 1162—1168 (англ.)

Обсужден экранирующий эффект, оказываемый анионообменными смолами на р-ры полиэлектролитов (ПЭ), содержащие анионы различных размеров. Опыты с полистиролсульфоновыми к-тами (I) показали, что в равновесных условиях этот экранирующий эффект не зависит от степени сшитости смолы, но зависит от пористости: смолы большой пористости способны удерживать бо́льшие ионы, чем смолы малой пористости, через которые большие ионы проходят не задерживаясь. Описана ионообменная батарея для фракционирования ПЭ на основе указанного принципа. Р-ры I со средними мол. в. 10 000 и 70 000 пропускались через 4 колонки со смолами возрастающей пористости. В обоих случаях получены 4 фракции возрастающего мол. веса. Описанный метод, однако, может быть использован лишь для целей сравнения, поскольку пределы размеров ионов, удерживаемых какой-либо конкретной смолой, зависят от относительных кол-в смолы и добавленных ионов. С. Френкель

46176. Взаимодействие соседних групп и симметрические свойства полиэлектролитов. Лифсон, Кауфман, Лифсон (Neighbor interactions and symmetric properties of polyelectrolytes. Lifson Shenior, Kaufman Bruria, Lifson Hanna), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 6, 1356—1362 (англ.)

Распределение Гиббса для молекул полиэлектролита, рассматриваемых как линейные цепи Айзинга (аналогия с ферромагнетизмом; ср. РЖХим, 1955, 39924), исследуется с целью выявления симметрии некоторых свойств таких систем. Показано, что степень ионизации α и буферная способность β симметричны по отношению к точке полунейтрализации $\alpha/2$. Ур-ния для pH, α и β выведены в явной форме для модели молекулы полиэлектролита, в которой во внимание принимаются взаимодействия между первыми и вторыми соседями, т. е. между смежными и отстоящими на одну группу дальше заряженными группами цепи. Результаты сравниваются с теорией, учитывающей взаимодействие только ближайших соседей, и приводятся графики кривых титрования и $\beta(\alpha)$. Обсуждены свойства и физ. смысл максимумов и минимумов, обнаруживаемых на графиках $\beta(\alpha)$. Показано, что форма кривых $\beta(\alpha)$ позволяет определить порядок тех взаимодействий, которыми уже нельзя пренебречь. С. Френкель

46177. Гели как соли полиэлектролитов. Тиле, Аффельдт (Über Gele als Salze von Polyelektrolyten. Thiele Heinrich, Affeldt Hans), Kolloid-Z., 1958, 156, № 1, 14—21 (нем.)

Образование гелей альгинатов 2-валентных металлов можно, по аналогии с обычными р-циями осаждения, рассматривать как получение нерастворимой соли полиэлектролита. Напр., для Pb-альгината процесс описывается ур-нием 2Na-альгинат + $Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows Pb$ (альгинат)$_2$ + $2NaNO_3$ (1). Ионы M^{2+} сшивают цепные макромолекулы альгиновой к-ты в трехмерную пространственную структуру геля, удерживающую значительное кол-во воды. Двойное лучепреломление гелей альгинатов уменьшается в ряду: $Pb > Cu > Cd > Ca > Co > Ni > Zn$, в этом же порядке растут набухание и пористость гелей. В то же время анализ альгинатов показывает, что кол-во M^{2+} во всех гелях эквивалентно содержанию карбоксильных групп. По-видимому, специфичность ионов зависит от константы равновесия р-ции (1). В присутствии избытка $NaNO_3$ равновесие (1) сдвигается влево, и образуются гели, в которых лишь часть COO^--групп замещена M^{2+}. Предельные конц-ии $NaNO_3$, необходимые для начала вытеснения металла из его альгината натрием, уменьшаются от Pb^{2+} к Ca^{2+}. И. Слоним

46178. Значение полиоксисоединений при желатинизации высокоэтерифицированных пектинов. Тёйфель, Фельдман (Die Bedeutung der Polyhydroxyverbindungen für die Gelbildung hochveres terter Pektinstoffe. Täufel K., Feldmann G.), Nahrung, 1957, 1, № 3, 217-243 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Измерены вязкость η 0,5%-ных водн. р-ров деионизированного пектина (I) и прочность 1,5%-ных гелей I в присутствии виннокаменной к-ты и полиоксисоединений (ПС). С увеличением конц-ии к-ты η р-ров I проходит через 2 минимума, разделенных невысоким максимумом; прочность гелей I максимальна в области между минимумами η. Влияние к-ты на η р-ров и желатинизацию I связано с уменьшением заряда анионов полигалактуроновых к-т: с уменьшением заряда уменьшается «внешняя» сольватная оболочка, состоящая из притянутых к частице I диполей воды. При прибавлении к р-ру I ПС (сахарозы, глюкозы, сорбита, глицерина, гексантриола, 1,4-бутандиола), а также метанола, этанола, *н*-пропанола, изопропанола η сначала растет, а затем проходит через минимум. Минимуму η соответствует максимум прочности геля. В присутствии избытка ПС наблюдаются помутнение геля I и флоккуляция. Авторы считают, что влияние ПС на свойства р-ров и гелей I связано с их дегидратирующим действием. ПС отнимают молекулы воды из «внутренней» гидратной оболочки частиц I. Некоторые молекулы воды образуют при этом водородные связи одновременно с двумя соседними макромолекулами I, и наступает желатинизация. В образующемся геле макромолекулы I находятся на значительных расстояниях друг от друга и соединены мостиками из молекул воды. При дальнейшем увеличении конц-ии ПС дегидратация I заходит настолько далеко, что

происходит образование водородных связей непосредственно между молекулами **I** и флоккуляция. Модельные опыты с зернами крахмала подтверждают взгляды авторов. И. Слоним

46179. **Желатино-глицериновые студни как материал для поляризационно-оптического метода исследования напряжений.** Осокина Д. Н., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 6, 713—721 (рез. англ.)

Изучены свойства желатино-глицериновых студней в качестве поляризационно-оптич. материала для моделирования. У высококонцентрированных студней при постоянной нагрузке (при 22°) величина искусственного двулучепреломления и деформации растет во времени в течение по крайней мере 60—70 час. Оптич. коэф. напряжения (*C*) и модуль упругости (*E*) студней остаются постоянными при различных напряжениях для равных промежутков времени от момента нагружения. Изучена зависимость *C* и *E* от состава материала и режима его приготовления. Подтвержена зависимость величины двулучепреломления от деформации, а не от напряжения. Подтверждено большое влияние «тепловой предыстории» на величины *C* и *E* образцов. По резюме автора

46180. **К теории коагуляции незаряженных аэрозолей.** Цебель (Zur Theorie der Koagulation elektrisch ungeladener Aerosole. Zebel Günter), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 2, 102—107 (нем.)

Выведено известное интегро-дифференциальное ур-ние кинетики коагуляции туманов с учетом их полидисперсности; в ур-ние введено милликеновское выражение для подвижности мелких аэрозольных частиц. Для одного конкретного начального распределения размеров частиц ур-ние решено на счетной машине и определены распределения в различные моменты времени. Н. Фукс

46181. **Исследование аэрозоля табака (дыма) с помощью фотометра Шимадзу.** Кодзава, Суда (Kozawa Shichibei, Suda Kobun), Симадзу хёрон, Shimadzu Rev., 1957, **14**, № 2, 253—262 (японск.; рез. англ.)

Определены размеры и число частиц в различных аэрозолях по рассеянию света, измеряемого фотометром Шимадзу. Описаны методы отбора пробы и измерений. По резюме авторов

См. также: Эмульсии 46057, 47246, 47790, 47939, 47955. Приборы 46514, 46515, 46517, 46518. Суспензии 46995, 46996, 46998, 47050, 47309. Аэрозоли 47873. Мыла 48323, 48324, 48331. Вязкость 48765

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

46182. **Твердый гелий.** Барт (Festes Helium. Barth Nikolaus), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 24, 627—629 (нем.)

Обзор. Библ. 13 назв. В. Ш.

46183. **Получение образцов чистого лития для электрических измерений.** Пирсон (Preparation of pure lithium samples for electrical measurements. Pearson W. B.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 1, 124 (англ.)

Для получения образца чистого метиллич. Li отрезают кусок Li нужного размера под слоем минер. масла станолакс, удаляют избыток масла с поверхности металла фильтровальной бумагой, расплавляют и вливают в форму из мягкого стекла, в которую впаяны Pt-электроды. Заливку формы производят под небольшим давлением He, после заливки быстро охлаждают форму. Тонкая пленка масла, оставшаяся на поверхности металла, препятствует р-ции расправленного Li со стеклом, и получается образец с чистой блестящей поверхностью. И. Слоним

46184. **К статье Э. А. Москальковой и Ю. М. Толмачева «Отделение скандия от редкоземельных элементов и циркония».** Бурксер Е. С., Горный Г. Я., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 823

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1957, 63261.

46185. **Синтез титаната бария мокрым способом.** Кубо, Синрики (Kubo Teruichiro, Shinriki Kiichi), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 891—894 (японск.)

46186. **Газообразные гидроокиси. II. О газообразной гидроокиси цинка.** Глемзер, Фёльц, Мейер (Gasförmige Hydroxyde. II. Über gasförmiges Zinkhydroxyd. Glemser Oskar, Völz Hans G., Meyer Boris), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 5—6, 311—324 (нем.)

Изучена р-ция ZnO(тв.) + H_2O(газ) = $Zn(OH)_2$(газ) (1), идущая при пропускании смеси водяных паров с азотом над ZnO при 1300 и 1350°. По зависимости потери в весе образца ZnO от парц. давления H_2O рассчитана константа равновесия р-ции (1): при 1300° K_p = $(3{,}003 \pm 0{,}0005) \cdot 10^{-4}$; при 1350° $K_p = (8{,}187 \pm 0{,}0006) \cdot 10^{-4}$. В изученном интервале т-р $\lg K = 10{,}59 - 22\,220/T$. Для р-ции (1) $\Delta H = 102{,}2 \pm 1{,}0$ *ккал/моль*; ΔF при 1300 и 1350° равна 25,33 и 22,91 *ккал/моль*, $\Delta S = 48{,}83$ энтр. ед. Для р-ции ZnO(газ) + H_2O(газ) = $Zn(OH)_2$(газ) (2) при 1300° $K_p = 1{,}947 \cdot 10^{-4}$, при 1350° $K_p = 5{,}132 \cdot 10^{-4}$; $\Delta H = -15{,}0 \pm 1{,}5$ *ккал/моль*, ΔF при 1300 и 1350° равна 2,51 и 3,09 *ккал/моль*, $\Delta S = -11{,}71$ энтр. ед. Теплота сублимации $Zn(OH)_2$ равна 115,2 *ккал/моль*. Равновесное давление паров ZnO над твердым окислом при 1300 и 1350° равно $0{,}505 \pm 0{,}01$ и $1{,}595 \pm 0{,}01$ торр; теплота возгонки ZnO $117{,}2 \pm 1{,}0$ *ккал/моль*. При пропускании смеси N_2 с водяным паром равновесное давление ZnO устанавливается значительно быстрее, чем в токе сухого N_2. Авторы объясняют повышенную летучесть ZnO во влажной атмосфере тем, что твердый ZnO быстро реагирует с парами воды, а образующийся газообразный $Zn(OH)_2$ разлагается затем частично на ZnO и H_2O. Часть I см. РЖХим, 1956, 57768. И. Слоним

46187. **Об окислении сульфида одновалентного таллия. VII. Химические свойства и строение Tl_2SO_2.** Рёйтер, Леви (Zur Chemie und Konstitution des Tl_2SO_2. VII. Über die Oxydation des Thallium (I)-sulfids. Reuter Bertold, Levi Wolfgang Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 576, 254—268 (нем.)

Tl_2SO_2 (I) (часть VI, РЖХим, 1958, 31790) получен в чистом виде нагреванием в вакууме при 250° смеси $Tl_2S + 2Tl_2SO_3$ или $Tl_2O + Tl_2S_2O_3$. I устойчив на воздухе при комнатной т-ре, быстро окисляется при нагревании до Tl_2SO_4; при действии горячей воды I диспропорционируется на Tl_2S и Tl_2SO_3; при нагревании в вакууме до 500—550° происходит р-ция $2Tl_2SO_2 = Tl_2S + Tl_2SO_4$; при действии разб. H_2SO_4 происходит разложение I, причем промежуточно образуется красный $Tl_2S_2O_3$. На свету I темнеет. Уд. электропровод-

ность I равна 10^{-8} *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. I кристаллизуется в гранецентр. куб. решетке. На основании свойств I ему приписано строение $Tl_2S \cdot 2Tl_2SO_3$. И. Рысс

46188. Химические исследования силикатов. XIX. Продукты действия воды на β-Ca_2SiO_4 при температурах до 120°. Функ (Chemische Untersuchungen von Silicaten. XIX. Die Produkte der Wassereinwirkung auf β-Ca_2SiO_4 bis 120°. Funk Herbert), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 5—6, 276—293 (нем.)

Продуктами р-ции основной составной части цемента β-Ca_2SiO_4 (I) с H_2O при 50—120° являются γ-Ca_2SiO_4 (II), $Ca(OH)_2$ и гидраты силиката Са — тоберморитная фаза (III). При действии H_2O на I в течение 10—50 дней при 20, 50 и 100° в присутствии $\leqslant 0{,}1\%$ Na_2O образуется главным образом II, причем выход II возрастает с увеличением т-ры и длительности р-ции. Наличие в I стабилизирующих добавок — 0,5—2% Na_2O, Na_2SO_4, $CaSO_4$, $CaNaPO_4$, B_2O_3, Cr_2O_3 — приводит к образованию кристаллов III, имеющих форму иголок и волокон. Состав III колеблется в пределах (1,7—2) $CaO \cdot SiO_2 \cdot (1{,}4—2)H_2O$ в зависимости от т-ры, длительности р-ции и других факторов. Образование III из I происходит быстрее, если для р-ции использовать пасту I + H_2O (3 : 1). Наряду с III при действии H_2O на I в течение 10 дней при 100° и в течение 30 дней при 50° образуется $\sim$ 6% $Ca(OH)_2$. Взаимодействие H_2O с II с заметной скоростью происходит при 150°, при этом образуется незатвердевающий гидрат $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 0{,}33\ H_2O$. Часть XVIII см. РЖХим, 1958, 28666. В. Росоловский

46189. Получение TiO_2 (анатаза) высокой степени чистоты. Цандерна, Клиффорд, Хониг (Preparation of highly purified TiO_2 (anatase). Czanderna A. W., Clifford A. F., Honig J. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5407—5409 (англ.)

Спектрально чистая TiO_2 получена растворением металлич. титана, не содержащего Si, в аммиачном р-ре 90%-ной H_2O_2. Примеси Fe, Mn, Mg, Sn, Ni, Al, Ag количественно удаляются при фильтровании р-ра. Необходимо принимать особые меры для предотвращения загрязнения кремнием, который таким методом удален быть не может. После удаления перекиси образуется гель TiO_2, из которого нагреванием до 200° получены кристаллы TiO_2 размером 3 *мм* по ребру. Состав образцов устанавливался титрованием Ti^{3+} солью Мора. Данные рентгенографич. исследования показали, что образцы имеют структуру анатаза. Резюме авторов

46190. Разделение циркония и гафния дифференциальным восстановлением их тетрахлоридов. Ньюнем (The separation of zirconium and hafnium by differential reduction of their tetrachlorides. Newnham I. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5415—5417 (англ.)

При нагревании $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ с металлич. Zr в вакууме при 400—450° большая часть $ZrCl_4$ восстанавливается до нелетучего $ZrCl_3$. Последующая вакуумная дистилляция приводит к обогащению возгона $HfCl_4$, а в остатке накапливается $ZrCl_3$. Диспропорционирование $ZrCl_3$ до $ZrCl_4$ и Zr и происходит при 550°. Описанный метод лимитируется небольшими кол-вами тетрахлоридов. В. Зломанов

46191. Гидролиз тетрафторида тория водой при высоких температурах. Досон, Д'Ай, Чилтон (The hydrolysis of thorium tetrafluoride by high temperature water. Dawson J. K., D'Eye R. W. M., Chilton D. R. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/R2380, 6 pp., ill.) (англ.)

Исследована скорость гидролиза ThF_4 (I) с различной уд. поверхностью при нагревании взвесей I в воде (10 *г* I/*л*) в автоклаве. Значительный гидролиз I начинается при 200°; продуктами гидролиза являются $ThOF_2$ и ThO_2, при этом часть I превращается в $ThF_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Спекание I существенно не увеличивает его устойчивости к гидролизу. И. Рысс

46192. О соединениях фосфора с азотом. VI. О реакции между пентахлоридом фосфора и аммиаком в присутствии небольшого количества воды. Бекке-Гёринг, Ниденцу. VII. Новый способ получения моноамидо- и диамидофосфорной кислоты. Бекке-Гёринг, Замбет (Über Phosphor-stickstoffverbindungen. VI. Über die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und Ammoniak bei Anwesenheit von wenig Wasser. Becke-Goehring Margot, Niedenzu Kurt. VII. Ein neues verfahren zur Herstellung von monoamido- und diamido-phosphorsäure. Becke-Goehring Margot, Sambeth Jörg), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 2072—2074, 2075—2076 (нем.)

VI. Предложен механизм р-ции PCl_5 с NH_3 в присутствии небольшого кол-ва H_2O. Первоначальным продуктом взаимодействия, идущего по ур-нию $PCl_5 + 9NH_3 \rightarrow HN = P(NH_2)_3$ (I) $+ 5NH_4Cl$, является триамид имидофосфорной к-ты (I). I быстро гидролизуется, образуя $OP(NH_2)_3$ (II). При очень малых кол-вах воды негидролизовавшийся I конденсируется с II и образуется амид триимидотрифосфорной к-ты $(H_2N)_2$-$P(O)NHP(NH)(NH_2)NHP(O)(NH_2)_2$ (III). I может также полимеризоваться, и полимер (IV) после гидролиза дает NH_4-соль полидиимидофосфорной к-ты (V) по схеме $nHN = P(NH_2)_3$ (I) $\rightarrow [—P(NH_2)_3 — NH—]_n$ (IV) $\rightarrow [— P(NH_2)_2(OH)—NH —]_n \rightarrow [—P(NH)(ONH_4)—NH—]_n$ (V). Соединения II, III и V выделены в чистом виде. Для получения II к жидкому NH_3, содержащему 3,3 об.% воды, прибавляют порошок PCl_5, отделяют осадок, суспендируют его в сухом эфире и пропускают ток NH_3. Отделяют осадок, промывают эфиром, экстрагируют горячим метанолом и кристаллизуют II; выход по P > 50%. Для получения III в сухой жидкий NH_3 всыпают на воздухе порошок PCl_5 и отгоняют NH_3. Осадок суспендируют в эфире или $CHCl_3$, пропускают через взвесь ток NH_3. Отделяют осадок, кипятят его с диэтиламином в $CHCl_3$ для удаления NH_4Cl и промывают несколько раз небольшим кол-вом жидкого NH_3, затем сушат над P_2O_5. Выход по P $\sim$ 50%. III растворим в жидком NH_3, в воде растворяется медленно с гидролизом, быстро гидролизуется при кипячении с к-той. Для получения V пропускают при охлаждении смесью сухой CO_2 с CH_3OH ток NH_3 через суспензию PCl_5 в абс. эфире, при —30° отделяют осадок. Сушат над P_2O_5 и удаляют NH_4Cl кипячением с диэтиламином в $CHCl_3$. Осадок промывают $CHCl_3$ и сушат V в вакууме. V растворима в воде, формамиде и жидком NH_3. Приведены порошкограммы II и V, показывающие различное строение этих изомерных продуктов.

VII. Моноамидофосфорная к-та (VI) получается с выходом 51% восстановлением ее фенилового эфира водородом в безводн. метаноле в присутствии окиси платины по Адаму: $OP(NH_2)(OC_6H_5)_2 + 8H_2 \rightarrow OP(NH_2)(OH)_2$ (VI) $+ 2C_6H_{12}$. Осадок VI, смешанный с Pt, промывают метанолом, экстрагируют VI водой и осаждают ацетоном или спиртом. Аналогично, с выходом 74%, получают диамидофосфорную к-ту $OP(NH_2)_2OH$ из ее фенилового эфира $OP(NH_2)_2OC_6H_5$. Метод может быть распространен и на получение N-замещенных амидофосфорных к-т. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 50975. И. Слоним

46193. Получение и рентгенографическое исследование пентайодида ниобия. Ролстен (Preparation and X-ray study of niobium pentaiodide. Rolsten Robert F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 20, 5409—5410 (англ.)

Крупные бронзовые кристаллы NbJ_5 получены нагреванием тонких пластинок металлич. Nb с паром J_2 в запаянной трубке при 280—290°; р-ция начинается при 250°; избыток J_2 удалялся сублимацией при 114° в

охлаждаемую током воздуха часть трубки. Приведены данные дебаеграмм NbJ_5. И. Рысс

46194. **К вопросу о кинетике распада надкислоты $H_2Cr_2O_{12}$.** Гнедингер (Beitrag zur Kinetik des Zerfalls der Peroxy-dichromsäure. Gnädinger Fritz), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **206**, № 1-2, 63—72 (нем.)

Колориметрически и по выделению O_2 изучалась кинетика р-ции $[Cr_2O_{12}]^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 4H_2O + 4O_2$. Скорость р-ции линейно зависит от конц-ии ионов H^+. Авторы предполагают, что механизм состоит из трех стадий, 2 из которых приводят к выделению O_2 из реакционной смеси: 1. Распад аниона $[Cr_2O_{12}]^{2-}$ на неустойчивый оксокомплекс и кислород: $[Cr_2O_{12}]^{2-} \rightarrow 2[CrO_4]^{-} + 2O_2$. 2. Восстановление $Cr(6+)$ до $Cr(3+)$ внутри оксокомплекса. 3. Распад оксокомплекса $Cr(3+)$ с выделением O_2. Энергия активации брутто-процесса при комнатной т-ре равна 8,34 *ккал*. Л. Обухова

46195. **Химические свойства гексафторида вольфрама.** Кларк, Эмелеус (Chemical properties of tungsten hexafluoride. Clark H. C., Emeléus H. J.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4778—4781 (англ.)

Изучены р-ции WF_4 (I) при комнатной т-ре при тщательном исключении контакта с влагой и смазкой кранов. Присоединение I к KF или CsF происходит только при недостаточной осушке реагентов; описанные ранее (РЖХим, 1957, 667) как M_2WF_8 в-ва, вероятно, являлись смесями оксофторовольфраматов и бифторидов металлов. В смеси I и SO_2 в течение 24 час. образуются только следы SOF_2 и WOF_4. Медленной р-цией I с SO_3 получена вязкая жидкость $WF_6 \cdot 4{,}5SO_3$ (II) с вероятной ф-лой $WF_2(SO_3F)_4$, содержащая примесь SO_3; II дымит на воздухе и бурно реагирует с водой, выделяя WO_3. Оранжево-коричневый, белеющий на воздухе $(NH_3)_4WF_6$ (III) и белые $(C_5H_5N)_3WF_6$ (IV) и $(CH_3NH_2)_3WF_6$ (V) получены соединением I с аминами при —64° (III), комнатной т-ре (IV) и —46° (V) и удалением избытка амина. III — V очень гигроскопичны; при растворении их в воде появляется исчезающая со временем пурпурная окраска, хотя в р-рах отсутствуют соединения W в низших степенях окисления. V менее устойчив, чем IV. И. Рысс

46196. **О разделении и извлечении урана и тория с помощью органических растворителей. 2. 3. Коэффициенты распределения для растворов нитрата уранила и нитрата тория в диэтиловом эфире.** Окада Тацудзо, Ниси Томота, Асано Мицуру, Кёто дайгаку когаку конкюдзе ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, **10**, 26—27; 27—28 (японск.)

Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 31951.

46197. **Ацилнитраты и ацилперхлораты. III. Получение и реакции «нитрата хлора».** Шмейссер, Финк, Брендле (Darstellung und Reaktionen des «Chlornitrats». Über Acylnitrate und Acylperchlorate. III. Schmeisser M., Fink W., Brändle K.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 24, 780 (нем.)

Cl_2O (I) и AsF_5 реагируют при —78° в р-ре в «фригене R», образуя белый $Cl_2O \cdot AsF_5$, превращающийся при т-рах от —50 до —45° в $ClOAsF_5$ (II). Р-ция II с NO_2 протекает по ур-нию $II + 2NO_2 = NO_2 \cdot AsF_5 + NO_3Cl$ (III). Соединение III, т. пл. —107°, количественно образуется по р-ции I с N_2O_5 при —80°, а также образуется при —30° из I и NO_2. При введении недостатка пиридина (Py) в р-р III в CCl_4 выпадает белый $Cl(Py)_2NO_3$, т. пл. 108° (разл.); следовательно, III можно рассматривать как ацилнитрат хлорноватистой к-ты. Доказано протекание р-ции: $III + NO_2 \rightarrow N_2O_5 + 0{,}5Cl_2$ (при —5°), $III + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$ (при —90°), $III + NO_2Cl \rightarrow N_2O_5 + Cl_2$ и $III + NOCl \rightarrow N_2O_4 + Cl_2$ (при —78°). Часть II см. РЖХим, 1956, 18994. И. Рысс

46198. **К вопросу о получении трехвалентного нептуния.** Гельман А. Д., Мефодьева М. П., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 2, 225—226

Спектрофотометрическим методом определена степень восстановления $Np(4+)$ до $Np(3+)$ ронгалитом (формальдегид-сульфоксилатом натрия) в водн. р-рах. В р-рах, содержащих 1—1,5 *г/л* Np и 10 *г/л* ронгалита в 1,3 *М* HNO_3, окраска изменяется от желто-зеленой до интенсивно-желтой и в спектре появляются характерные для $Np(3+)$ максимумы при 659, 784 и 850 *мμ*. Наибольшая полнота восстановления достигается через 30—45 мин. При проведении р-ции в атмосфере N_2 восстановление проходит на $\sim 70\%$, и полученный р-р $Np(3+)$ устойчив; на воздухе $Np(3+)$ в азотнокислом р-ре начинает окисляться уже через 2 часа. В солянокислом р-ре восстановление $Np(4+)$ до $Np(3+)$ ронгалитом происходит за 30—60 мин. на 75—78%, в присутствии гидразина (20 *г/л*) полнота восстановления возрастает до 84—86%, а в атмосфере N_2 — до 90—94%. Солянокислые р-ры $Np(3+)$ устойчивее азотнокислых. И. Слоним

46199. **Полимерные кислоты и полимерные основания. I.** Цутида, Рютаро, Ниимура Йонти, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 7, 464—467 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 37 назв. В. Ш.

46200. **Новые гидраты алюмината кальция.** Робертс (New calcium aluminate hydrates. Roberts M. H.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 10, 543—546 (англ.)

Исследованы гексагон. гидраты $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (I) и $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (II). Гидрат I с $n = 19$ устойчив в контакте с маточным р-ром и теряет 6 молекул H_2O на воздухе при комнатной т-ре и относительной влажности 88%. Две полиморфные модификации I с $n = 13$ (α и β) обладают примерно равной устойчивостью и не существуют в контакте с водн. фазой. Переход I с $n = 19$ в I с $n = 13$ обратим; переход $\alpha \rightleftarrows \beta$-форм I с $n = 13$ не наблюдался. При сушке I с $n = 13$ над $CaCl_2$ или NaOH получается I с $n = 11$, который над P_2O_5 или при 120° дает I с $n = 7$. Оба последних гидрата во влажном воздухе переходят в смесь α- и β-I с $n = 13$. Гидрат II с $n = 8$ существует в двух формах α и β, обе они могут находиться в контакте с р-ром, форма α более устойчива, чем β. На воздухе при относительной влажности 34% II с $n = 8$ обратимо переходит в II с $n = 7{,}5$. Высушивание последнего над $CaCl_2$, P_2O_5 или нагревание до 102° дает II с $n = 5$, который легко переходит в α- или α + β-II с $n = 8$ во влажной атмосфере. При 120° образуется II с $n = 4$, который влагой воздуха не гидратируется. В. Росоловский

46201. **Определение структуры «диаммиаката диборана» химическими методами. I Доказательство наличия борогидрид- и дигидродиамминборинат-ионов.** Шулц, Парри. **II. Получение соединения аммиака с бораном. III. Реакция борогидридных солей с галогенидами лития и хлоридом алюминия. IV. Реакция натрия с кислотами по Льюису в жидком аммиаке.** Шор, Парри. **V. Исследование реакции «диаммиаката диборана» с натрием методом меченых атомов.** Шор, Жирардо, Парри (Chemical evidence for the structure of the «diammoniate of diboran». I. Evidence for the borohydride ion and for the dihydro-diammineboron (III) cation. Schultz D. R., Parry R. W. II. The preparation of ammonia — borane. III. The reactions of borohydride salts with lithium halides and aluminum chloride. IV. The reaction of sodium with lewis acids in liquid ammonia. Shore S. G., Parry R. W., V. A. tracer study of the reaction between sodium and the «diammoniate of diborane». Shore S. G., Girardot P. R., Parry R. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 1, 4—8; 8—12; 12—15; 15—20; 20—24 (англ.)

I. Ряд хим. р-ций «диаммиаката диборана» $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ (I) легко объясняется, если приписать I ф-лу $[H_2B(NH_3)_2](BH_4)$. I взаимодействует с $NaBH_4$, NH_4Br

и NH_4Cl при 25—45° с выделением H_2. Р-ция I с галогенидами аммония NH_4X (X—Cl, Br) идет по ур-нию $[H_2B(NH_3)_2]BH_4 + 2NH_4X \rightarrow 2[H_2B(NH_3)_2]X + 2H_2$; образующиеся соли $[H_2B(NH_3)_2]Cl$ (II) и $[H_2B(NH_3)_2]Br$ (III) содержат катион $[H_2B(NH_3)_2]^+$. II и III представляют собой белые мелкокристаллич. порошки; они дают порошкограммы, отличные от порошкограмм NH_4-солей. II и III изоструктурны, элементарная ячейка решетки III несколько больше, чем II. Соединения I, II и III реагируют с металлич. Na в жидком NH_3 при —78° с выделением H_2 по схеме $[H_2B(NH_3)_2]X + Na \rightarrow NaX + H_2BNH_2 + {}^1/_2H_2 + NH_3$, где X—Cl, Br, BH_4. При прибавлении $Mg(CNS)_2$ к р-ру I в жидком NH_3 выделяется осадок $[Mg(NH_3)_6](BH_4)_2$, идентифицированный по порошкограмме. Другие описанные в литературе р-ции I также подтверждают предложенное строение; предполагавшееся рядом авторов наличие в структуре I катиона NH_4^+ не соответствует хим. свойствам I.

II. В дополнение к описанному ранее (РЖХим, 1956, 57766) способу получения мономерного соединения аммиака с бораном H_3NBH_3 (**IV**) разработаны еще 3 метода. IV образуется при комнатной т-ре из суспензии I в безводн. эфире под действием небольшого кол-ва безводн. NH_3, являющегося катализатором р-ции $[H_2B(NH_3)_2](BH_4) \rightarrow H_2 + H_3NBH_3 + 1/n(H_2NBH_2)_n$. При р-ции р-ра $LiBH_4$ в эфире со взвесью хлорида или, лучше, сульфата аммония ($LiBH_4 + NH_4X \rightarrow LiX + H_3NBH_3 + H_2$, где X — Cl, ${}^1/_2SO_4$) выход IV ~ 50%; в осадке содержатся продукты с эмпирич. ф-лой $(H_3NBH_3)_n$. IV получают также с выходом 70% при взаимодействии большого избытка NH_3 с эфирным р-ром $(CH_3)_2OBH_3$ при —78°; ур-ние р-ции $(CH_3)_2OBH_3 + NH_3 \rightarrow H_3NBH_3 + (CH_3)_2O$. IV представляет собой кристаллич. в-во с характерной порошкограммой, растворим в диоксане и эфире. Температурный коэф. растворимости I в эфире в интервале т-р от —78 до +25° отрицателен; р-ры IV в эфире в отсутствие влаги устойчивы. Водой IV медленно гидролизуется. IV реагирует с металлич. Na с выделением H_2 по ур-нию $H_3NBH_3 + Na \rightarrow NaH_2NBH_3 + {}^1/_2H_2$. Большое различие в свойствах между I и IV и отсутствие в р-рах подвижного равновесия между димерным и мономерным соединениями связано с борогидридным строением I.

III. Прибавление LiCl или LiBr к суспензии I в эфире при комнатной т-ре сильно ускоряет разложение I с выделением H_2. Р-ция $[H_2B(NH_3)_2]BH_4 + LiX \rightarrow 1/n(H_2NBH_2)_n + H_2 + H_3NBH_3 + LiX$, где X — Cl, Br, связана с усилением чувствительности борогидрид-аниона в I к протонам катиона вследствие поляризующего действия Li^+. Под действием р-ра безводн. $AlCl_3$ в эфире суспензия I выделяет при комнатной т-ре лишь незначительное кол-во H_2. Через 20 мин. нерастворимый I превращается в растворимые в эфире соединения, а через несколько часов выпадает гелеобразный осадок. В продуктах р-ции обнаружены эфираты AlH_3 и BCl_3. По-видимому, при взаимодействии I с $AlCl_3$ вначале идет р-ция $3[H_2B(NH_2)_2]BH_4 + 4AlCl_3 \rightarrow 3[H_2B(NH_3)_2]Cl + 3BCl_3 + 4AlH_3$, а затем гидридные атомы H в катионе заменяются на Cl. Аналогично взаимодействует с $AlCl_3$ суспензия $NaBH_4$ в эфире по схеме $3NaBH_4 + 4AlCl_3 \rightarrow 3NaCl + 4AlH_3 + 3BCl_3$, два последних соединения образуют эфираты.

IV. С целью выяснения особенностей р-ции I с металлич. Na изучено взаимодействие в жидком NH_3 с Na для четырех в-в, являющихся к-тами по Льюису: HCN, H_3BO_3, CO_2 и B_2H_6. При р-ции HCN выделяется 1 *экв* H_2 на 1 моль цианида в соответствии с ур-нием $NH_4CN + Na \rightarrow {}^1/_2H_2 + NaCN + NH_3$. В системе H_3BO_3—NH_3—Na выделяется в среднем 1,75 *экв* H_2 на 1 моль H_3BO_3; процесс описывается рядом р-ций: $7NH_3 + 4H_3BO_3 \rightarrow (NH_4)_2B_4O_7 + 5NH_4OH$; $2Na + (NH_4)_2B_4O_7 \rightarrow Na_2B_4O_7 + H_2 + 2NH_3$; $5Na + 5NH_4OH \rightarrow 5NaOH + {}^5/_2H_2 + 5NH_3$. CO_2 первоначально растворяется в NH_3, а затем медленно образуется карбамат NH_4. Выделенный твердый $NH_4OC(O)NH_2$ относительно быстро реагирует с Na с образованием $NaOC(O)NH_2$ и выделением 1 *экв* H_2 на 1 моль CO_2; если избыток NH_3 не отогнан, то выделяется несколько меньше H_2. Кол-во H_2, выделяющегося в системе B_2H_6—NH_3—Na, сильно зависит от условий опыта. В присутствии избытка NH_3 первоначально образуется продукт с одной водородной связью $H_2B(NH_3)$—H—BH_3, выделяющий при р-ции с Na от ${}^1/_2$ до 1 *экв* H_2 на 1 моль B_2H_6. При удалении избытка NH_3 происходит увеличение конц-ии примесей, главным образом следов влаги, в системе. В этих условиях взаимодействие B_2H_6 с NH_3 дает I, и выделяется 1 *экв* H_2 на 1 моль B_2H_6. При длительном выдерживании I при —40° или же непосредственно при быстром взаимодействии B_2H_6 с NH_3 получается продукт, представляющий собой «2-ю форму» I того же эмпирич. состава, но строения $[HB(NH_3)_3](BH_4)_2$; р-ция с Na по ур-нию $[HB(NH_3)_3](BH_4)_2 + 2Na \rightarrow H_2 + HB(NH_2)_2 + NH_3 + 2NaBH_4$ приводит к выделению 1,33 *экв* H_2 на 1 моль B_2H_6.

V. С применением D в качестве изотопного индикатора изучен механизм взаимодействия I и «2-й формы» I с металлич. Na в жидком NH_3. Определен изотопный состав водорода, выделяющегося при р-ции с металлич. Na, для $B_2H_6 \cdot 2NH_3$, $B_2D_6 \cdot 2NH_3$, $B_2H_6 \cdot 2ND_3$ и $B_2D_6 \cdot 2ND_3$ в жидком NH_3 и в жидком ND_3 при —78°. Показано, что во всех случаях происходит разрыв связей N—H (или N—D), а связи B—H и B—D не расщепляются, что подтверждает предложенное авторами строение I. Обнаружен значительный изотопный эффект: разрыв связей N—H происходит значительно быстрее, чем связей N—D; ориентировочное значение коэф. разделения $\alpha_0 = 17 \pm 4$. После р-ции I с Na в жидком NH_3 и отгонки NH_3 получается нелетучий остаток, представляющий собой смесь $NaBH_4$ с $(H_2NBH_2)_n$. Этот остаток реагирует с газообразным NH_3 при комнатной т-ре с выделением ~ 3,1 *экв* H_2 на 1 моль B_2H_6. При аммонолизе разрываются связи N—H и связи B—H. И. Слоним

46202. Измерения молекулярного веса в жидком аммиаке. Молекулярные веса метиламин-боранов, «диаммиаката диборана», продукта присоединения аммиака к трифториду бора и других веществ. Парри, Кодама, Шулц (Molecular weight measurements in liquid ammonia. The molecular weights of the methylamine-boranes, the «diammoniate of diborane», ammoniaborn trifluoride and other substances. Parry R. W., Kodama G., Schultz D. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 24—27 (англ.)

По понижению давления пара определены мол. веса ряда соединений в жидком NH_3. Показано, что NH_4Br и $NaBH_4$ почти не диссоциируют в р-ре; NH_4BF_4 несколько диссоциирует в разб. р-рах в жидком аммиаке; NH_3BF_3, $CH_3NH_2BH_3$, $(CH_3)_2NHBH_3$ и $(CH_3)_3NBH_3$ мономерны в р-ре в жидком NH_3. При медленной кристаллизации H_3NBF_3 из водн. р-ра он превращается в NH_4BF_4. Катион $[H_2B(NR_3)_2]^+$, аналогичный катиону $[H_2B(NH_3)_2]^+$, в жидком NH_3 не образуется; по-видимому, он неустойчив вследствие стерич. препятствий. Измерение мол. веса «диаммиаката диборана» (I) подтверждает представления авторов (см. пред. реф.) о том, что I, полученный при —78,5°, имеет строение $[H_2B(NH_3)_2](BH_4)$, а 2-ой форме I, образующейся при —45°, соответствует ф-ла $[HB(NH_3)_3](BH_4)_2$. И. Слоним

46203. Получение и магнитные свойства титанатов неодима и празеодима, имеющих структуру типа пирохлора. Веккери, Кланн (Preparation and magnetic properties of pyrochlorotype titanates of

neodymium and praseodymium. Viokery R. C., Klann Ardys), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1220—1221 (англ.)

Кристаллизующиеся в структуре типа пирохлора $M_2Ti_2O_7$, где M — Nd (I) или Pr (II), получены спеканием смеси Ti_2O_3 и M_2O_3 при 1200° в течение 24 час. (при дополнительном размалывании смеси через 2, 4 и 12 час. спекания); при спекании при 900° сохраняется смесь окислов. Изменение весового отношения $\alpha = Ti_2O_3 : M_2O_3$ от 1,4 до 2,8 не изменяет дебаеграмм продуктов и мало влияет на их уд. магнитную восприимчивость χ. Значение χ несколько меньше аддитивной величины для I и значительно больше ее для II. Наличие максимума χ для I и II при α 2,3—2,4 объяснено образованием нестехиометрич. соединения $MTiO_3 \cdot 0,5M_2O_3$. И. Рысс

46204. **Получение, параметры решетки и некоторые химические свойства монотиоокислов редкоземельных элементов.** Эйк (The preparation lattice parameters and some chemical properties of the rare earth mono-thio oxides. Eick H. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 43—44 (англ.)

Разработаны 2 метода синтеза монотиоокислов (МТО) редкоземельных элементов состава M_2O_2S. По 1-му методу, примененному для получения МТО La, Nd, Sm и Eu, полуторный окисел нагревают 2—8 час. в парах CS_2 при 750—800°. Затем сушат загрязненный углем продукт в вакууме, нагревают 1 час в токе O_2 при 800—1200°, охлаждают и нагревают в токе H_2 при 1200—1300°. По 2-му методу смешивают полуторный окисел с тиоацетамидом и нагревают 4—6 час. при 1200°. После охлаждения до 800° пропускают ток воздуха для выжигания примесей, а затем восстанавливают в токе H_2. Все полученные МТО изоструктурны, ф. гр. $D_3d^3 - P3m$, координаты двух атомов M $\pm(^1/_3, ^2/_3, u_1)$, $u_1 \sim 0{,}29$; двух атомов O $\pm(^1/_3, ^2/_3, u_2)$, $u_2 \sim 0{,}64$; атома S (0, 0, 0). Параметры гексагон. решетки a и c (в A) и ϱ(рент.) равны соответственно для МТО: La 4,0509 ± 0,0007; 6,943 ± 0,003; 5,73; Pr 3,9737 ± 0,0009; 6,825 ± 0,003; 6,16; Nd 3,946 ± 0,001; 6,790 ± 0,003; 6,40; Sm 3,8934 ± 0,0003; 6,717 ± 0,001; 6,87; Eu 3,8716 ± 0,002; 6,6856 ± 0,0007; 7,04; Gd 3,8514 ± 0,0005; 6,667 ± 0,002; 7,34; Tb 3,8249 ± 0,0005; 6,6260 ± 0,0008; 7,56; Dy 3,8029 ± 0,0008; 6,603 ± 0,001; 7,81; Ho 3,7816 ± 0,00004; 6,5800 ± 0,0004; 8,02; Er 3,7601 ± 0,006; 6,5521 ± 0,0005; 8,25; Tu 3,747 ± 0,006; 6,538 ± 0,009; 8,39; Yb 3,7233 ± 0,0008; 6,5031 ± 0,0007; 8,72; Lu 3,7093 ± 0,008; 6,486 ± 0,001; 8,89. При окислении МТО в 1 стадию превращаются в сульфаты состава $M_2O_2SO_4$; восстановление $M_2O_2SO_4 \rightarrow M_2O_2S$ в атмосфере H_2 при 1100—1200° завершается за 1 час. И. Слоним

46205. **Кремнийсодержащие двойные карбиды.** Козлова М. Н., Лашко Н. Ф., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 11, 2517—2519

На основе хим. и рентгеноструктурного анализов двойных карбидов, электролитически изолированных из сплавов на Ni-основе, легированных Cr, W, Mo и Si, установлено, что содержание Si в сплавах влияет на содержание в них C. В сплавах с малым кол-вом Si выделяются $M_3M_3'C$, в сплавах, содержащих $\sim 10\%$ Si,— $M_6M_6'C$ (M — Fe, Ni, Co и замещающий их Si; M' — W, Mo и замещающие их Cr, V, Nb), в промежуточных сплавах выделяются двойные карбиды с дефицитом или избытком C по отношению к этим двум карбидам. В. Штерн

46206. **Кремнесульфановые и кремнесульфоновые соединения.** Шмейссер, Бургемейстер (Silicium-sulfan- und Silicium-sulfon-Verbindungen. Schmeisser M., Burgemeister W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 782 (нем.)

Бис-триалкилсульфаны $R_3Si—S_n—SiR_3$, где R — CH_3 или C_2H_5, а $n = 2—9$, получены кратковременным нагреванием $R_3SiSSiR_3$ и S до 200°; они являются красновато-желто-коричневыми маслами, вязкость которых растет с ростом n. $Si(SC_2H_5)_4$ количественно окисляется действием $KMnO_4$ в абс. ацетоне до $Si(SO_2C_2H_5)_4$, распадающегося выше —40° на SiO_2 и $C_2H_5SO_2SOC_2H_5$ (т. кип. 41°/12 *мм*). Более устойчивые кремнесульфоновые соединения получены действием нитрозных газов на р-ры $Cl_nSi(C_2H_5)_{4-n}$ в абс. эфире; выделены $Cl_nSi(SO_2C_2H_5)_{4-n}$, где $n = 1$ (I), 2 (II) или 3 (III). I — твердое в-во, т. разл. —10°, т. разл. II 10°, III устойчив при комнатной т-ре. Действием нитрозных газов при —20° на р-р $R_3SiSSiR_3$ в абс. эфире получены желтоватые кристаллич. $R_3Si—SO_2—SiR_3$. И. Рысс

46207. **Получение и рентгенографическое исследование низших окислов титана.** Модель М. С., Уколова Т. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 9, 2274—2276

Получен и рентгенографически исследован ряд промежуточных фаз системы Ti — TiO_2. Нагреванием в вакууме смеси Ti + TiO_2 соответствующего стехиометрич. состава получены однофазные образцы TiO и Ti_2O_3. Полиморфных превращений, описанных в литературе для TiO и Ti_2O_3 (РЖХим, 1956, 29746), не обнаружено. Для TiO определена структура типа NaCl с d 4,17. Рентгенограмма Ti_2O_3 содержит все линии α-Ti_2O_3, однако на ней обнаружено много «лишних» линий, что указывает на более низкую симметрию полученной фазы. Однофазный препарат Ti_3O_5 получен синтезом из окислов с небольшим недостатком (5%) TiO_2. Рентгенографически установлена идентичность полученного Ti_3O_5 с ранее описанным (РЖХим, 1956, 21920). Фаза Ti_3O_5 — анасовит синтетически не была получена. В результате опытов по восстановлению твердого TiO_2 металлич. Ti или C индивидуализирована фаза, лежащая на диаграмме состояний между Ti_3O_5 и TiO_2 и отвечающая составу $TiO_3 \cdot (3—5)TiO_2$. Рентгенографически установлена ее идентичность с описанной ранее (Филоненко Н. Е. и др., Докл. АН СССР, 1952, 36, № 3, 561). В. Зломанов

46208. **Получение монозамещенных фосфатов из фосфорсодержащих минералов.** Ким Гон Хы, Хан Бён Дюн, Квахак ка Кисуль (Хвахакпхен), 1956, № 5, 7—10 (кор.)

46209. **К вопросу о гидролизе серы и химии полисульфидов.** Шулек, Кёрёш, Марош (Adatok a kén hidrolíziséhez és a poliszulfidok kémiájához. Schulek Elemér, Kőrös Endre, Maros László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1955, 7, № 1, 91—100. Hozzászólás, 100 (венг.)

Гидролитическое действие воды на серу при кипячении авторы, на основе проведенных опытов, описывают следующими ур-ниями: $2S + 2H_2O = H_2S + H_2SO_2$ (I); в результате мгновенного разложения I дальнейшая р-ция идет при pH < 7 по ур-нию: $2I \rightarrow SO_2 + S + 2H_2O$; при pH > 7: $2I \rightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O + 2H^+$. Со снижением pH образующийся ион $S_2O_3^{2-}$ быстро распадается: $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = SO_2 + S + H_2O$. Изучались также условия образования полисульфидов из элементарной серы в р-рах KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$. Найдено, что образование полисульфидов в системе сера + щелочь имеет промежуточный характер; образующийся в результате гидролиза $S_2O_3^{2-}$ не распадается. С. Розенфельд

46210. **О фторангидридах неорганических кислот. VII. О реакциях хлорилфторида и его производных.** Шмейссер, Финк (Über Reaktionen des Chlorylfluorids und seiner Derivate. Zur Kenntnis anorganischer Säurefluoride. VII. Schmeisser M., Fink W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 780 (нем.)

ClO_2F (I) образуется при пропускании смеси ClO_2

(II) и N_2 над AgF_2 при комнатной т-ре, пропусканием газообразного II при 30° через BrF_3 (III), а также пропусканием NO_2F через р-р Cl_2O_6 в фригене-*R* ($Cl_2O_6 + NO_2F \rightarrow I + NO_2ClO_4$). I не соединяется с III; при р-ции $ClO_2[SbF_6]$ с III вместо $ClO_2[BrF_4]$ образуется I. При −78° I обратимо реагирует с HSO_3F, образуя ClO_2SO_3F и HF. При —110° протекает р-ция $I + HCl \rightarrow HF + II + {}^1/_2Cl_2$; «$ClO_2Cl$» не мог быть выделен. При −30° I и HNO_3 промежуточно образуют HF, Cl_2O_6 и NO_2, превращающиеся затем по р-ции $ClO_2ClO_4 + NO_2 \rightarrow II + NO_2ClO_4$. Описаны также р-ции $ClO_2[AsF_6]$ (IV) $+ NO_2 \rightarrow II + NO_2[AsF_6]$ (при −5°), $IV + NO \rightarrow II + NO[AsF_6]$ (при комнатной т-ре) и $6I + SbCl_5 \rightarrow 5II + 2,5Cl_2 + ClO_2[SbF_6]$ (V); т. пл. V равна 78°. В р-ре в C_5F_{12} при −78°, II и SbF_5 образуют белый $ClO_2 \cdot SbF_5$, т. пл. 83°. В р-ре в фригене-*R* соединением компонентов получены $ClO_2 \cdot AsF_5$ (при −78°), т. пл. 80°, со взрывом реагирует с H_2O и органич. в-вами, и $ClO_2 \cdot SbCl_5$ (при −10°), т. разл. 80°. Часть VI см. РЖХим, 1955, 48714. И. Рысс

46211. Потенциометрическое и полярографическое исследование комплексов меди с пирокатехином. Тимберлейк (A potentiometric and polarographic study of copper-catechol complexes. Timberlake C. F.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4987—4993 (англ.)

Потенциометрическим методом определены при 25° константы равновесия р-ций образования комплексов Cu^{2+} с пирокатехином (I), реагирующим как двуосновная к-та H_2A. Для р-ции $Cu^{2+} + H_2A \rightleftarrows CuA + 2H^+$ $pK_1 = 8,11$; для р-ции присоединения 2-й молекулы I $CuA + H_2A \rightleftarrows CuA_2^{2-} + 2H^+$ $pK_2 = 11,76$. Константы устойчивости комплексов: для CuA $\lg K = 14,1$, CuA_2^{2-} $\lg K = 10,5$. В р-ре, содержащем $Cu(NO_3)_2$, большой избыток I, фосфатный буфер с pH 7—8 и метилцеллюлозу, комплекс CuA_2^{2-} обратимо восстанавливается на капельном Hg-электроде; полярографич. метод дает то же значение полной константы устойчивости CuA_2^{2-}, что и потенциометрич. метод. В области малых pH устойчивость комплексов Cu^{2+} с II недостаточна, и полярографич. метод неприменим. И. Слоним

46212. Природа и устойчивость сульфитных комплексов серебра. III. Влияние температуры. Бурдон, Шато, Майе (Nature et stabilité des complexes argentisulfites. (III). Influence de la température. Bourdon Jean, Chateau Henri, Mailliet Anne Marie), Sci. et inds photogr., 1957, 28, № 12, 486—493 (франц.)

Из результатов потенциометрич. измерений и измерений растворимости AgBr в р-рах Na_2SO_3 вычислены общие константы диссоциации *K* аргентасульфитных комплексов $Ag(SO_3)^-$ (I), $Ag(SO_3)_2^{3-}$ (II) и $Ag(SO_3)_3^{5-}$ (III). При 9,2° $\lg K_I = 7,7$; между 9,2 и 69° $\lg K_{II} = -1,13-2250/T$, $\Delta H_{II} = -10,3$ *ккал*, $\Delta F_{2980} = -10,6$ *ккал*, $\Delta S^0 = +5,1$ энтр. ед.; при тех же т-рах $\lg K_{III} = 3,60 - 3720/T$, $\Delta H_{III} = -17,0$, $\Delta F_{2980} = -16,0$ и $\Delta S^0 = -16,4$ энтр. ед. Калориметрически определены $\Delta H_{II} = -11,0$ и $\Delta H_{III} = -16,0$. Вычислены области устойчивости I, II и III. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 26462. И. Рысс

46213. Пиридин-йодидные комплексы металлов. Тананайко, Городиська (Піридин-йодидні комплекси металів. Тананайко М. М., Городиська О. А.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 109—112 (укр.; рез. русск.)

Качественно изучено комплексообразование в системе ион металла — пиридин — йодид. Установлено, что Cu(2+), Hg(2+), Cd и Zn образуют осадки пиридин-йодидных комплексов, хорошо экстрагирующиеся хлороформом. Найдены оптимальные границы извлечения комплексов, установлен ряд экстрагируемости их. Изучен состав пиридин-йодидного комплекса Cd; определена растворимость его в ряде неводн. р-рителей. Показана возможность колориметрич. определения Cd через йодид тройного комплекса. Резюме авторов

46214. Включение растворителя солями бериллия с органическими кислотами. II. Оксиацетат бериллия и метанол. III. Оксиацетат бериллия и высшие спирты. Хардт (Lösungsmitteleinschlüsse bei organischen Berylliumsalzen. II. Berylliumoxyacetat und Methanol. III. Berylliumoxyacetat und höhere Alkohole. Hardt Horst Dietrich), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1—3, 53—60; № 4, 224—228 (нем.)

II. Через 30—40 сек. после растворения $Be_4O(OOCCH_3)_6$ (I) в кипящем CH_3OH наблюдается помутнение и выпадает объемистый осадок. Примесь до 25% воды не замедляет процесса. В отличие от изученной ранее (сообщение I, РЖХим, 1957, 18818) системы I — C_2H_5OH, в р-ре в CH_3OH после выпадения осадка ионы Be^{2+} практически не содержатся. Состав осадка описывается ф-лой $[Be_4O_m(OOCCH_3)_{8-2m}]_n$, где $m > 2,4$ и $n \gg m$. В р-ре обнаруживается уксусный ангидрид, образующийся по р-ции $Be_4O(OOCCH_3)_6 \rightleftarrows Be_4O_m(OOCCH_3)_{8-2m} + (m-1)(CH_3CO)_2O$. Гелеобразный осадок обладает трехмерной структурой из разветвленных цепей и слоев молекул основных ацетатов Be и включает большое кол-во р-рителя, превышающее 100 молей CH_3OH на 1 моль I. Рентгенографич. методом показано, что I находится в геле в форме монокл. (β) модификации. Перехода в куб. (α) модификацию не наблюдается в течение более трех лет. При растворении I в смесях CH_3OH с C_5H_5N, $CHCl_3$, C_6H_6 образуются прозрачные двулучепреломляющие гели, которые не разжижаются при вторичном нагревании до кипения. При гелеобразовании не происходит изменения диэлектрич. проницаемости и электропроводности системы.

III. Гетерог. осадки основных ацетатов, выпадающие из р-ров I в безводн. высших нормальных спиртах $C_3 - C_{10}$, содержат значительно меньше р-рителя, чем аналогичные осадки в системах I — CH_3OH и I — C_2H_5OH. Переход I из β- в α-модификацию почти не тормозится в присутствии высших спиртов и завершается, напр., для осадка, полученного из пропанола, менее чем за $^1/_2$ года. Образование осадка из р-ров I в смеси *н*-бутанол-этанол (1 : 1) не сопровождается изменением электропроводности р-ра. И. Слоним

46215. Об оксалатном комплексе магния. Саксин В. Ф., Бугров В. П., Орлов Н. А., Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 73—80

Установлено, что при растворении MgC_2O_4 в р-ре $(NH_4)_2C_2H_4$ образуется комплекс состава $Mg(C_2O_4)_2^{2-}$ с константой нестойкости $7,9 \cdot 10^{-5}$. Определены растворимость и произведение растворимости при 22°. Найдено произведение растворимости MgC_2H_4 $7,0 \cdot 10^{-6}$. Резюме авторов

46216. Исследование роданидных комплексов кадмия. Сообщение I. Голуб А. М., Билык О. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2723—2733

Определены значения потенциалов Cd-амальгамы в р-рах $Cd(NO_3)_2$ при конц-ии KSCN 0,015—1,92 *М*. Для постоянства ионной силы вводили KNO_3. На основании измерений вычислены конц-ии свободных ионов Cd^{2+} и составлен график зависимости $\lg\{[Cd(SCN)_m^{2-m}]/[Cd^{2+}]\}$ от lg[KSCN]. Наклон кривой при [KSCN] до 0,21 *М* отвечает $m = 1$, далее (до [KSCN] = 1) $m = 2$ и при более высоких конц-иях KSCN $m = 3$. Среднее значение $K_1 = [Cd^{2+}][SCN^-]/[CdSCN^+] = 1,3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-3}$ и $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-3}$. Измерения проведены при 20, 40 и 60°. Прочность комплексов падает с т-рой. Рассчитан тепловой эффект для $Cd(SCN)_3^- \sim 6$ *ккал*, для $CCd(SCN)_2 \sim 4,2$ *ккал*. В присутствии ацетона или

диоксана (0,1—1 *моль/л*) прочность комплексов мало изменяется. Изучена растворимость $Cd(SCN)_2$ в ацетоне при введении KSCN. Зависимость $\lg[Cd(SCN)^{n}{}_{n+2}]$ от $\lg[KSCN]$ выражается прямой с наклоном $\mathrm{tg}\alpha = 1$, что указывает на образование в р-ре комплекса $KCd(SCN)_3$. Константа равновесия р-ции $Cd(SCN)_2 + SCN^- \rightleftarrows Cd(SCN_3^-$ $K = 1{,}48$. Измерено светопоглощение в УФ-области р-ров $Cd(ClO_4)_2$ и NaSCN в изомолярной серии и показано наличие максимума при отношении $Cd^{2+} : SCN^- = 1 : 2$. Обсуждены вопросы ступенчатого образования комплексов в системе.

46217. Получение и свойства гексамминкобальтиборогидрида, гексамминхромиборогидрида и боргидрида аммония. Парри, Шулц, Жирардо (The preparation and properties of hexamminecobalt (III) borohydride, hexamminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride. Parry R. W., Schultz D. R., Girardot P. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 1—3 (англ.)

$[Co(NH_3)_6]F_3$ (I) получен растиранием хлорида с свежеосажденной Ag_2O при 0°, нейтр-цией фильтрата HF, испарением р-ра над H_2SO_4, промыванием выделившихся кристаллов холодной водой и абс. спиртом и сушкой при 105°. **I** гигроскопичен и очень хорошо растворим в воде; $[Co(NH_3)_6](HF_2)_3$ нерастворим в кислом р-ре. $[Cr(NH_3)_6]F_3$ (II) получен р-цией двойного обмена р-ра хлорида с р-ром AgF; выделившиеся при испарении р-ра кристаллы **II** сушились над NaOH. В жидком NH_3 при т-рах от −45 до −65° **I**, **II** или NH_4F реагируют с эквивалентными кол-вами $NaBH_4$, выделяя осадок NaF; испарением р-рителя выделены $[Co(NH_3)_6](BH_4)_3 \cdot NH_3$ (III), $[Cr(NH_3)_6](BH_4)_3 \cdot 0{,}5NH_3$ (IV) и NH_4BH_4 (V). Комплекс **III** необратимо разлагается при 25° и давлении $NH_3 < 50$ *мм* рт. ст.; разложение сопровождается образованием NH_3, H_2, $(H_3BNH_3)_n$ (VI) и BNH_x с $x = 0$—4. **IV** лишь очень медленно разлагается в высоком вакууме при 25° и быстро разлагается в вакууме при 60°; продукты разложения аналогичны образующимся из **III**. При растворении **III** в воде происходит быстрое разложение; разложение **IV** в воде протекает очень медленно, но ускоряется в кислой среде; ур-ния р-ций: **III** (или **IV**) $+ 5H_3O^+ + H_2O \rightarrow M^{2+} + 3BO_2^- + 6NH_4^+ + 11{,}5H_2$. Разложение твердого **V** начинается выше −40°; при 25° 50% **V** разлагаются в течение 6 час., одним из продуктов разложения является твердый белый **VI**. И. Р.

46218. Термодинамика образования внутрикомплексных анионов. I. Влияние температуры на образование маннитоборной кислоты. Антикайнен (The thermodynamics of anionic chelate formation. I. The effect of temperature on the formation of mannitoboric acids. Antikainen P. J.), Suomen kem., 1957, 30, № 10, B185—B188 (англ.)

Потенциометрически измерены константы равновесия р-ций $B^- + M \rightleftarrows BM^-$ (K_1) и $B^- + 2M \rightleftarrows BM_2^-$ (K_2), где $B^- — H_2BO_3^-$, а M — маннит, в водн. 0,1 *M* NaCl и т-рах 0—45°. Температурная зависимость *K* выражена ур-ниями: $\lg K_1 = 4{,}205 + 2{,}25 \cdot 10^{-3}t - 4{,}25 \cdot 10^{-4}t^2$ и $\lg K_2 = 5{,}408 - 2{,}53 \cdot 10^{-2}t + 1{,}33 \cdot 10^{-4}t^2$. Вычисленные значения $\Delta H_1 = RT^2(5{,}18 \cdot 10^{-3} - 1{,}96 \cdot 10^{-3}t)$, $\Delta H_2 = RT^2(6{,}12 \cdot 10^{-4}t - 5{,}83 \cdot 10^{-2})$; при росте т-р от 0 до 50° ΔH_1 изменяется от 8 до −193 и ΔH_2 от −86 до −58 *кал/моль*, $-\Delta F_1$ от 5,3 до 4,8, $-\Delta F_2$ от 6,8 до 6,6 *ккал/моль*, ΔS_1^0 от 19 до 14 и ΔS_2^0 от 24 до 20 энтр. ед. Условия равновесия р-ций определяются, в основном, энтропийным эффектом. Отношение конц-ий BM^- и BM_2^- не зависит от т-ры. И. Рысс

46219. О молекулярных соединениях бромистого алюминия с нитрометаном. Горенбейн Е. Я., Данилова В. Н., Тр. Киевск. вет. ин-т, 1957, 13, 301—307

Исследовано взаимодействие между $AlBr_3$ и CH_3NO_2 в C_6H_6 методом криоскопии и в C_2H_5Br методом электропроводности. Установлено, что в C_6H_6 образуется соединение состава $AlBr_3 \cdot CH_3NO_2$, а в C_2H_5Br соединение $AlBr_3 \cdot 2CH_3NO_2$. Выделен комплекс $AlBr_3 \cdot 2CH_3NO_2$, т. пл. 105—107°, и установлено, что он более прочен чем $AlBr_3 \cdot C_2H_5Br$. Из резюме авторов

46220. Фторидные комплексы трехвалентного индия. Робертс, Лаубенгейер (Fluoride complexes of indium (III). Roberts John E., Laubengayer A. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5895—5897 (англ.)

$InF_3 \cdot 3H_2O$ (I) кристаллизуется в тетрагон. отрицательных по удлинению призмах, коэф. преломления $1{,}43 \pm 0{,}01$ и $1{,}47 \pm 0{,}01$. Попытки обезвоживания **I** приводят даже в атмосфере HF к частичному гидролизу и получению продуктов переменного состава. При выпаривании р-ров **I** и фторидов в присутствии HF получены $(NH_4)_3InF_6$ (II) и $[Co(H_2O)_6][InF_5H_2O]$ (III). Фториды NH_2OH, анилина, N_2H_4, пиридина, $C_6H_5N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_4$, Li, Na, K, Ag, Ni, Tl(1+) не образуют в этих условиях фтороиндатов; попытки синтеза комплексов в жидком HF не привели к успеху вследствие нерастворимости InF_3. В диаграмме плавкости InF_3 (**IV**, т. пл. 1172°) — LiF (**V**, т. пл. 842°) обнаруживается конгруэнтно плавящийся Li_3InF_6 (**VI**), т. пл. 867°, образующий эвтектики с **IV** (т. пл. 627°) и **V** (760°); коэф. преломления **VI** 1,41, 1,422 и 1,43 $2V \sim 60°$. **VI** разлагается водой с выделением **V** и продуктов гидролиза **I**. Комплекс **II** кристаллизуется в бесцветных октаэдрах, коэф. преломления $1{,}412 \pm 0{,}002$. Дихроичный **III** моноклинен, оптически отрицателен, коэф. преломления 1,440, 1,4425 и 1,444; $2V$ 68°. Приведены данные дебаеграмм **II** и **VI**. И. Рысс

46221. О комплексных тройных солях треххлористого таллия с хлоридами других металлов. Сообщение 1. Жарновский А. М., Гризо В. А., Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та, 1956, вып. 8, 21—28

Исследованы микрокристаллоскопически двойные системы $MCl_2 — RbCl$ и $RbCl — TlCl_3$, а также тройные системы $RbCl — MCl_2 — TlCl_3$, где M — Mg, Ba, Zn и Cd. Получены тройные соли состава: $RbBa[TlCl_6]$, $RbMg[TlCl_6]$, $Rb_4Zn[TlCl_6]_2$, $RbCd[TlCl_6]_2$ и $Rb_4Mg[TlCl_6]_2$. Резюме авторов

46222. Ацетатные комплексы таллия. Торопова В. Ф., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 180—183

Изучено комплексообразование между ионами Tl^{3+} и ацетат-ионами методом измерения окислительно-восстановительных потенциалов. Показано, что в области конц-ий ацетат-ионов 10^{-5}—10^{-3} *г-ион/л* в р-ре в основном присутствуют комплексные ионы $Tl(Ac)_2^+$. При более высокой конц-ии ацетат-ионов (от 10^{-2} до 10^{-1} *г-ион/л*) преобладающей формой становится комплекс $Tl(Ac)_3$. Рассчитаны константы нестойкости комплексов $M(Ac)_2^+$, где $M — Tl^{3+}$ ($3{,}1 \cdot 10^{-12}$) и $M — In^{3+}$ ($1{,}1 \cdot 10^{-6}$), и $M(Ac)_3$ с теми же M ($5{,}6 \cdot 10^{-16}$ и $1{,}2 \cdot 10^{-8}$). Найдено, что р-ция комплексообразования ионов Tl^{3+} с оксалат-ионами сопровождается восстановлением Tl(3+). В. Ш.

46223. Взаимодействие между органическими оксикислотами, кремневой и германиевой кислотами в водных растворах. Кларк, Уоддамс (Interaction between organic hydroxy acids and silicic and germanic acids in aqueous solutions. Clark E. R., Waddams J. A.), Nature, 1957, 180, № 4592, 904—905 (англ.)

С применением методов кондуктометрии, потенциометрии, поляриметрии, вискозиметрии и растворимости установлено образование комплексных соединений (КС) между германиевой к-той (I) и оксикислотами в водн. р-рах. С глюконовой к-той **I** образует КС состава 2 : 3; с *d*-1-яблочной к-той, 1-яблочной к-той,

α-оксимасляной к-той, *d*-1-миндальной к-той, хинной к-той, *d*-галактоно-γ-лактоном и *d*-рибонолактоном — состава 1 : 3; с 1-глюкон-γ-лактоном и *d*(+)-арабон-γ-лактоном — состава 1 : 4; с глукуронолактоном — состава 1 : 8; с диоксивинной к-той, диоксималеиновой к-той, слизевой к-той, лимонной к-той, циклопентанол-1-карбоновой к-той и лактобионо-δ-лактоном — состава 1 : 2. Некоторые соединения, напр. КС I с миндальной к-той, выделены в чистом виде. По данным потенциометрич. титрования этого КС, в его образовании участвуют группы ОН и СООН к-ты. Такие к-ты, как троповая, дигликолевая, глицериновая, аскорбиновая и γ-оксимасляная, КС с I не образуют. С кремневой к-той исследованные оксикислоты КС не образуют. Н. Полянский

46224. Комплексные соединения германия с органическими оксикислотами. Пфлугмахер, Рорманн (Über Komplexverbindungen des Germaniums mit organischen Hydroxysäuren. Pflugmacher Annelore, Rohrmann Ingeborg), Angew. Chem., 1957, 69, № 24, 778 (нем.)

При воздействии водн. р-ров GeO_2 и винной к-ты (I) образуется сильная одноосновная комплексная германийвинная к-та (II). По данным потенциометрич. и кондуктометрич. исследования образующаяся к-та содержит Ge и I в отношении 1 : 1. Соли этой к-ты и щел. металлов можно получить взаимодействием эквивалентных кол-в GeO_2 с р-ром кислого тартрата соответствующего щел. металла с последующим удалением воды выпариванием. Белый осадок пиридиновой соли II выпадает при добавлении пиридина к конц. р-ру II. Эта соль не содержит кристаллизационной воды. Соль II с *о*-фенантролином кристаллизуется с 1 молекулой воды. Органич. оксисоединения, содержащие только 2 реакционноспособные ОН-группы (щавелевая или миндальная к-ты, пирокатехин), образует с Ge комплексы состава 1 : 3. Яблочная и тартроновая к-ты образуют с Ge малоустойчивые к-ты, также имеющие состав 1 : 3. Н. Полянский

46225. Комплексные соединения $SnCl_4$, $SnBr_4$ и $TiCl_4$ с цинеолом. Сумарокова Т., Невская Ю., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3375—3379

Описано получение комплексных соединений $SnCl_4$, $SnBr_4$ и $TiCl_4$ с цинеолом (I). Соединение $SnCl_4$ с I получено медленным смешением охлаждаемых бензольных р-ров $SnCl_4$ и I с последующим удалением бензола испарением в вакуум-эксикаторе. Состав промытых бензолом осадков отвечал ф-ле $SnCl_4 \cdot 2C_{10}H_{18}O$ (II). Соединение $SnBr_4$ с I было получено смещением $SnBr_4$ и I без применения разбавителя. Выделение этого соединения из образовавшейся смеси производилось возгонкой при т-ре ~ 35°. Состав полученных кристаллов отвечал ф-ле $SnBr_4 \cdot 2C_{10}H_{18}O$ (III). Соединение $TiCl_4$ с I получено в виде осадка, образующегося при смешении бензольных р-ров $TiCl_4$ и I. Проанализировать его не удалось ввиду исключительно легкой гидролизуемости. Результаты криоскопич. определения мол. весов описанных соединений, а также результаты криоскопич. титрования бензольных р-ров $SnCl_4$, $SnBr_4$ и $TiCl_4$ р-рами I, подтверждают правильность ф-л II и III, а также указывают на образование соединения $TiCl_4$ с I состава $TiCl_4 \cdot 2C_{10}H_{18}O$ (IV). II и III — бесцветные кристаллич. в-ва, быстро краснеющие и расплывающиеся на воздухе, IV — порошкообразное оранжево-красное в-во, разлагающееся в процессе хранения. Интересной особенностью III является способность возгоняться при т-ре ~ 35°, несмотря на высокий мол. вес. (746,8). В. Шмидт

46226. Об алкиламинах пентахлорида сурьмы и тетрабромида олова. Бёме, Болль (Über Alkylammine des Antimon (V)-chlorids und Zinn (IV)-bromids. Böhme Horst, Boll Eckhart), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 1—3, 61—64 (нем.)

При введении эквимолярных кол-в $SbCl_5$ и Cl_2 в р-р $(C_2H_5)_3N$ (I) в CCl_4 при —20° выпадает белый осадок $[(C_2H_5)_3NCl][SbCl_6]$, превращающийся в вакууме в $(C_2H_5)_3N \cdot SbCl_5$, т. пл. 126—127°, который не образуется непосредственным соединением компонентов. В аналогичных условиях из $(CH_3)_3N$ (II) образуется смесь $(CH_3)_3N \cdot SbCl_5$ (III), т. пл. 134—135°, и $[(CH_3)_3NCl]SbCl_6$, превращающегося затем в III, а из I, Cl_2 и $SnCl_4$ (IV) — неоднородный продукт, содержащий 1,6—1,8 моля I на 1 моль IV; при введении в петр. эфир эквимолярного р-ра I и IV в CH_2Cl_2 выпадает неоднородный продукт, содержащий 3,6—4,2 моля I на моль IV. Из I, Br_2 и $SnBr_4$ (V) в р-ре в CCl_4 при —20° выпадает белый $N((C_2H_5)_3)_2 \cdot SnBr_4$. не растворимый в воде и органич. р-рителях; из I и V в тех же условиях образуется $[((C_2H_5)_3N)_4Sn]Br$ (VI), т. пл. 90—92°, растворимый в воде и в CH_3OH. Из II и V и Br_2 образуется желтый дибромид, превращающийся в вакууме в не растворимый в воде белый $(N(CH_3)_3)_2 \cdot SnBr_4$, т. пл. 196—198°, образующийся и непосредственной р-цией II и V в CCl_4. Испарением в вакууме фильтрата, полученного после осаждения брома из водн. р-ра VI действием $AgNO_3$, выделены белые иглы $[(N(C_2H_5)_3)_6Sn](NO_3)_4$, т. пл. 125—126°. И. Рысс

46227. Исследование сольвосистемы сульфурилхлорида I. Действие сольвокислот на реакции с элементами V, VI и VIIв групп. II. Получение хлорокомплексов Sb(5+) с S, Se и Te. Масагер (Contribucion al estudio del solvosistema cloruro de sulfurilo. I. Acción de solvoácidos en la reacción con elementos de los grupos V, VI y VII b. II. Preparación de clorocomplejos de SbV, con S, Se y Te. Masaguer F. J. R.), An. Real. soc. esp. fis. y quim., 1957, B53, № 7—8, 509—517, 518—520 (исп.; рез. англ.)

I. Элементарный йод, ромбич. и моноклинич. S, не хлорируемые SO_2Cl_2 (I), взаимодействуют с I в присутствии сильных сольвокислот типа $SbCl_5$, $SbCl_3$, $SnCl_4$ и $AsCl_3$. Влияние указанных соединений сравнено с каталитич. действием $AlCl_3$ в идентичных условиях; тогда как кол-во $AlCl_3$ не влияет на катализируемый процесс, эффективность перечисленных соединений зависит от уд. проводимости их р-ров в I. Сделан вывод, что присутствие сильных сольвокислот в результате сольволитич. процесса вызывает изменение свободной энергии р-ции, вследствие чего хлорид-ионы I начинают вести себя как окислительные агенты. В присутствии же $AlCl_3$ изменение свободной энергии является результатом разложения I на газообразные компоненты (SO_2 и Cl_2). Прямой р-ции хлорирования выделяющимся хлором благоприятствует присутствие р-рителя, ведущего себя как донор.

II. Р-цией между р-рами $(C_2H_5)_2O$ и $SbCl_5$ в среде I получено соединение $SbCl_5(C_2H_5)_2O$. Взаимодействием S, Se или Te с р-ром $SbCl_5$ в I получены $SbCl_5 \cdot SCl_4$, $SbCl_5 \cdot SeCl_4$ и $SbCl_5 \cdot TeCl_4$ (II). Для получения II к р-ру $SbCl_5$ в I прибавляют металлич. Te, нагревают до 45—50°, через 3—4 часа р-р упаривают при 50—60° и пониженном давлении и отфильтровывают бесцветные блестящие кристаллы II (т. пл. 212°). В результате определения растворимости и т-р плавления перечисленных соединений показано, что их ионный характер усиливается от $SbCl_5 \cdot SCl_4$ к II; $SbCl_5 \cdot SeCl_4$ занимает промежуточное положение. Т. Леви

46228. О реакции молибдат-ионов с перекисью водорода. III. К вопросу о существовании ионов тетрапероксодимолибдат-ионов. Чаньи (A molibdenát iónok és a hidrogénperoxid reakciójáról. III. Megjegyzések a tetraperoxi-dimolibdenát iónok létezéséhez. Csányi László), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 4, 403—406 (венг.)

На основании теоретич. и эксперим. данных автор полагает, что при р-циях молибдатов (или вольфраматов) щел. металлов с H_2O_2 при комнатной т-ре образуются дигидропероксомолибдаты (или вольфраматы), а не тетрапероксодимолибдаты (или вольфраматы). См. также РЖХим, 1955, 28740. С. Розенфельд

46229. Исследования изополикислот. Сообщение I. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов вольфраматов. Сарваш, Кукри (Vizsgálatok az izopolisavak köréből. I. közlemény.— Volframát oldatok ultraibolya abszorpciós színképéről. Szarvas Pál, Kukri Éva), Acta Univ. debrecen., 1956 (1957), 3, № 2, 79—87 (венг.; рез. нем.)

Изучены УФ-спектры поглощения 0,1 *M* р-ра Na_2WO_4 в зависимости от pH среды (в пределах 2,3—11,5). Найдено, что с уменьшением pH максимум поглощения смещается в длинноволновую сторону; величина этого сдвига указывает на образование гексапаравольфрамата (при pH 8,5—6). Характер кривых поглощения, полученных при более низких pH, не исключает образования в сильнокислой среде других, более высоких полимеров. С. Розенфельд

46230. Кинетика и механизм реакций хлороакво-хроми-ионов с ионом серебра. Элвинг, Земел (Kinetics and mechanism of the reactions between chloraquochromium (III) ions and silver ion. Elving Philip J., Zemel Bernard), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5855—5859 (англ.)

Методом определения конц-ии Ag^+ титрованием исследована кинетика р-ций $[CrCl_2(OH_2)_4]^+$ (I) и $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ (II) с Ag^+ в 3—6 *M* $HClO_4$ при 25—30°; состав образующихся комплексов Cr подтверждался спектрофотометрически. Р-ции протекают в 2 отчетливо разделяющиеся бимолекулярные стадии: $I + Ag^+ + H_2O \xrightarrow{k_1} II + AgCl$ и $II + Ag^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} [Cr(H_2O)_6]^{3+} + AgCl$. При 25° в 6 *M* $HClO_4$ константа скорости $k_1 = 132 \pm 45$ *л моль*$^{-1}$*час*$^{-1}$ и $k_2 = 0{,}41 \pm \pm 0{,}01$ *л моль*$^{-1}$*час*$^{-1}$; k_1 и k_2 возрастают с падением конц-ии $HClO_4$. Для 2-й р-ции в 3 *M* $HClO_4$ энергия активации равна 25 *ккал/моль*, энтропия активации равна 1,6 энтр. ед. Скорость акватации I резко уменьшается в отсутствие Ag^+. Качественно найдено, что р-ции I и II с Ag^+ в эфире и в 95%-ном спирте протекают со скоростью того же порядка, как в водн. р-рах. По мнению авторов, наиболее вероятный механизм р-ций заключается в присоединении Ag^+ к атомам Cl комплексов, последующем отщеплении AgCl и присоединении воды к оставшемуся пентакоординированному комплексу. И. Рысс

46231. π-Комплексы переходных металлов. III. Устойчивость *бис*-ареновых π-комплексов железа. Цуцуи, Зейсс (π-Complexes of the transition metals. III. Stability of *bis*-arene iron π-complexes. Tsutsui M., Zeiss H. H.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 420 (англ.)

Синтезированы $FeAr_2$, где Ar — C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, *о*-, *м*- и *п*-$C_6H_4(CH_3)_2$, 1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_3$, 1,2,4,5-$C_6H_2(CH_3)_4$ и $C_6(CH_3)_6$. Устойчивость этих комплексов, определения по длительности появления окраски 0,001 *M* р-ра комплексного катиона в ацетоне при действии KCNS, $K_4Fe(CN)_6$ или $K_3Fe(CN)_6$, возрастает в указанном выше порядке, т. е. с возрастанием стерич. препятствий; разложение комплексов является окислительно-восстановительным процессом. Теория Бётхера (РЖХим, 1957, 50990), по мнению авторов, ошибочна. Часть II см. РЖХим, 1958, 17332. И. Рысс

46232. Кинетика обмена этилендиаминтетраацетато-никело-иона и иона Ni^{2+}. Кук, Лонг (Kinetics of the exchange of nickel ethylenediaminetetraacetate ion with nickelous ion. Cook Charles M., Jr, Long F. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 33—37 (англ.)

Скорость обмена NiY^{2-}, где Y^{4-} — анион этилендиаминтетрауксусной к-ты, с $(Ni^{63})^{2+}$ при 25° и pH 1—5,3 описывается выражением $R = k_1(Ni^{2+})(NiY^{2-}) + k_2(H^+)(Ni^{2+})(NiY^{2-}) + k_3(H^+)(NiY^{2-}) + k_4(H^+)^2(NiY^{2-}) + k_5(H^+)(NiY^{2-})$. Значения констант скорости $k_1 - k_5$ равны соответственно (конц-ии выражены в *моль/л*, время в сек.) при ионной силе $\mu = 0{,}028$: $5{,}2 \cdot 10^{-5}$, 3,0, 0,0022, 0,0035, —; при $\mu = 0{,}10$: —, 1,7, 0,0013, 0,0032, 0,11; при $\mu = 1{,}25$: $8 \cdot 10^{-7}$, 0,38, 0,0008, 0,0020, 0,21; точность значений не превышает ±10%. Дан предположительный механизм р-ции, включающий ряд медленных процессов обмена Ni^{2+} с NiY^{2-} (I), $HNiY^-$ (II) и H_2NiY (III) и отщепления Ni^{2+} от II, III и H_3NiY^+, а также быстрые равновесные процессы присоединения H^+ к I — III. И. Рысс

46233. Строение комплексных солей металлов. Часть XVII. Палладиевые производные *о*-диметиламино-фенилдиэтилфосфина. Манн, Уотсон (The constitution of complex metallic salts. Part XVII. Palladium derivatives of *o*-dimethylaminophenyldiethylphosphine. Mann Frederick G., Watson H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3950—3961 (англ.)

Синтезирован ряд комплексов Pd с *о*-$C_6H_4N(CH_3)_2P(C_2H_5)_2$ (A). Выделены: $[PdA][PdX_4]$, где X — Cl или Br; $[PdAX_2]$, где X — Cl, Br, J или NO_2; $[PdA_2]X_2 \cdot 2H_2O$, где X — Cl, Br или пикрат; $[PdA_2]X_2 \cdot 3H_2O$, где X — 0,5 SO_4 или NO_2; $[PdA_2](NO_2)_2$; $[PdA_2X](C_6H_2O_7N_3)$, где X — Cl, Br, J, SCN или NO_2; $[PdA_2SCN]SCN$; $[PdA_2NO_2] \cdot NO_2 \cdot H_2O$; $[PdA_2J]J$ (I); $[PdA_2X_2]$, где X — J (II) или NO_2. Получены также многоядерные комплексы $[APd(OH)(NO_2)PdA]X_2$, где X — Cl, Br или NO_2, и $[APd(OH)(NO_2)PdA(NO_2)](C_6H_2O_7N_3)$. Наблюдены таутомерные превращения $I \rightleftarrows II$; положение равновесия зависит от т-ры и природы р-рителя. Невозможность удаления воды из $[PdA_2]X_2 \cdot 2H_2O$ объяснена гипотезой о шестиковалентности Pd; состав $[PdA_2X]^+$ и $[PdA_2X_2]$ может быть объяснен или повышением координационного числа Pd до 5 или 6 или тем, что A не образует в этих комплексах цикла. Часть XVI см. РЖХим, 1958, 13988. И. Рысс

46234. Изомерия ацидокомплексных соединений платины. II. Изомерные дихлоротетранитроплатеаты калия. Бабаева А. В., Ушакова Н. И., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 2, 212—219

Получены геометрич. изомеры *транс*-(I) и *цис*-(II) $K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]$. Для получения I применен описанный ранее метод (Blomstrand, J. prakt. Chem., 1871, (2), 3, 215; Vezes M., C. r. Acad. sci., 1892, 115, 45; Ann. Chim. phys., 1893 (6), 29, 190), а II в виде светло-желтых длинных призм получен взаимодействием взвеси $K_2[Pt(NO_2)_3Cl_3]$ в небольшом объеме воды со 100%-ным избытком конц. р-ра $NaNO_2$. Кристаллы I и II отнесены к призматич. виду симметрии моноклинной сингонии; отношения $a : b : c$ и β равны: для I 1,020 : 1 : : 0,788 и 118° 41′, для II 0,84 : 1 : 0,48 и 95°. Показатели преломления (n_g, n_m, n_p), мол. рефракции, плотности и диэлектрич. проницаемости равны соответственно: для I 1,766; 1,730; 1,716; 67,67; 3,140 и 5,57; для II 1,810; 1,752; 1,724; 69,08; 3,156 и 5,27. Различны также растворимость I и II в воде при 25° и изменение во времени электропроводности р-ров I и II. Различие строения I и II доказано и хим. методами (различие свойств цезиевых и хинолониевых солей, различное действие на р-ры I и II р-ра $NaNO_2$: в случае I образуется $K_2[Pt(NO_2)_5Cl]$, а в случае II исходное в-во не изменяется). А. Нейдинг

46235. *Цис*- и *транс*-изомеры внутрикомплексной соли двухвалентной платины с α-аминомасляной кислотой. Волштейн Л. М., Великанова Н. С., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2383—2389

Синтезированы изомерные внутрикомплексные соли Pt(2+) с α-аминомасляной к-той (MH): *транс*-$[PtM_2]$

(I) и *цис*-$[PtM_2]$ (II). I получали нагреванием на водяной бане р-ра K_2PtCl_4 (III) с избытком МН. Нагреванием III с МН и KOH (молярное отношение 1 : 8 : 8) получали бесцветный р-р, содержащий соль $K_2[PtM_4]$ (IV); добавлением рассчитанного кол-ва HCl превращали IV в $[PtM_2(MH_2]$ (V) — осадок белого цвета. При нагревании V с 40-кратным кол-вом воды в течение 2-час. почти количественно протекает р-ция: $V \rightarrow II + 2MH$. Нагреванием I и II с конц. HCl получены желтые осадки соответственно *транс*-$[Pt(MH)_2Cl_2]$ (VI) и *цис*-$[Pt(MH)_2Cl_2]$ (VII). Двухосновные к-ты VI и VII количественно оттитровываются щелочью, после чего они медленно превращаются соответственно в I и II. Белые I и II отличаются формой кристаллов (пластинки и иглы), растворимостью в воде (0,02 и 1,15% при 20°), отношением к нагретой 0,1 *M* HCl (I почти не растворяется, II полностью растворяется). VI мало растворим в воде, хорошо — в эфире; VII хорошо растворим в воде (но мало в конц. HCl), не растворим в эфире. При действии тиомочевины (Thio) VI дает белый осадок $[Pt(MH)_2(Thio)_2]Cl_2$, а VII — желтый $[Pt(Thio)_4]Cl_2$. При действии конц. р-ра NH_3 VI дает белый осадок *транс*-$[PtM_2(NH_3)_2]$ (VIII), а VII — растворимый в воде *цис*-$[PtM_2(NH_3)_2]$ (IX). При кипячении с конц. HCl VIII почти количественно превращается в хлорид 2-го основания Рейзе, а IX дает 2 продукта расщепления: к-ту $[Pt(MH)NH_3Cl_3]$ (X) и хлорид Пейроне. X извлекается из смеси спиртом, цвет светло-желтый, растворим в воде, мало растворим в конц. HCl, количественно титруется щелочью. Состав продуктов действия Thio на VI и VII и продуктов йергенсеновского расщепления VIII и IX является доказательством *транс*-конфигурации I, VI и VIII и *цис*-конфигурации II, VII и IX. Л. Волштейн

46236. Исследование условий образования и прочности оксалатных комплексных соединений Pu (III) в водных растворах. Гельман А. Д., Маторина Н. Н., Москвин А. И., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 1, 88—91

При растворении $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ (I) в 0,01—2,4 *M* водн. р-рах $K_2C_2O_4$ при 20° и постоянной ионной силе р-ра образуются комплексы $[Pu(C_2O_4)_2]^-$, $[Pu(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Pu(C_2O_4)_4]^{5-}$, общие концентрационные константы нестойкости *K* которых равны соответственно $4{,}9 \cdot 10^{-10}$, $4{,}1 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}2 \cdot 10^{-10}$. Аналогично, при растворении I в 0,07—0,7 *M* водн. р-рах $(NH_4)_2C_2O_4$ при 70° образуются комплексные ионы того же состава с *K* $11{,}6 \cdot 10^{-9}$, $5{,}6 \cdot 10^{-9}$, $2{,}5 \cdot 10^{-9}$. Теплота образования комплексных оксалатов Pu составляет 1200—1300 *кал*. Исследованием распределения Pu(3+) между 1 *M* р-ром NH_4Cl и катионитом КУ-2 в присутствии 0,05 *M* $H_2C_2O_4$ установлено, что в области pH 1,4—3,0 образуются комплексные ионы $[Pu(C_2O_4)_4]^-$ и $[Pu(C_2O_4)_2]^-$ с *K* $1{,}1 \cdot 10^{-11}$ и $7{,}1 \cdot 10^{-10}$. Приведены таблица и кривые влияния pH на конц-ию комплексных ионов. Спектры поглощения исследованных комплексных соединений Pu(3+) имеют максимумы при 565, 605, 665, 780—790, 905—910 и 1090 *мμ* и сходны со спектром азотнокислого р-ра Pu(3+). Показано, что оксалатные, карбонатные цитратные и этилендиаминтетраацетатные комплексные соединения Pu(3+) устойчивы к окислению O_2 воздуха только при проведении опытов в N_2 или в присутствии очень сильного восстановителя. Приведены таблица растворимости I в р-рах K_2C_2O и $(NH_4)_2C_2O_4$ и кривые зависимости конц-ии комплексных ионов Pu(3+) от конц-ии адденда. А. М.

46237. Применение меченых атомов к исследованию химии комплексных соединений. Спицын В. И., Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 2, 119—140 (рез. нем.., англ.)

Обзор главным образом работ автора и его сотрудников. Библ. 33 назв. А. Н.

46238. Диспропорционирование метабисульфита натрия в присутствии едкого натра. Рудницкий (Disproportionation of sodium metabisulphite $(N_2S_2O_5)$ in the presence of sodium hydroxide (NaOH). Rudnicki R.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 6, 663—666 (англ.; рез. русск.)

Изучены р-ции, происходящие при нагревании в токе N_2 до 100—400° смеси измельченных $Na_2S_2O_5$ и NaOH. При 100—200° $Na_2S_2O_5$ диспропорционируется так же, как и в отсутствие щелочи. При т-рах > 300° диспропорционирование идет по ур-нию $2Na_2S_2O_5 = 2Na_2SO_4 + S + SO_2$. Образующаяся SO_2 реагирует с NaOH по ур-нию $SO_2 + 2NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$ (1), и пары воды выделяются из реакционной смеси. При 400° получающийся по р-ции (1) сульфит в свою очередь начинает диспропорционироваться по р-ции $4Na_2SO_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S$. И. Слоним

46239. Взаимодействие сульфата кальция с водой. Кузнецов А. М., Оборина М. Г., Сосnина А. И., Изв. Естеств.-научн. ин-та при Пермск. ун-те, 1957, **14**, № 1, 91—106

Изучена кинетика растворения различных форм сульфата кальция: природного ангидрита, природного гипса, обезвоженного и прокаленного гипса. Отмечено быстрое образование насыщ. р-ров $CaSO_4$. В случае высокодисперсного порошка образуются слегка пересыщ. р-ры. Растворение природного ангидрита протекает медленнее, образуются слабо пересыщ. р-ры, конц-ия в которых увеличивается с повышением дисперсности и уменьшением веса воды относительно веса твердого в-ва. В присутствии воды природный ангидрита постепенно переходит через р-р в гидрат. Из резюме авторов

46240. Механизм реакции азотирования карбида кальция. Нюландер (Der Reaktionsmechanismus bei der Azotierung von Kalziumkarbid. Nylander Rune), Chemiker-Ztg, 1957, **81**, № 7, 207—210 (нем.; рез. англ., итал.)

Обзор. Библ. 26 назв. Г. Рабинович

46241. О взаимодействии алюминия с водными растворами соляной и серной кислот. Лепинь Л., Тетере А., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 6, 1079—1082

46242. О непосредственном окислении расплава сульфида свинца до металлического свинца. Кольмейер, Бринкман (Über die unmittelbare Oxydation einer Bleisulfidschmelze zu metallischem Blei. Kohlmeyer E. J., Brinkmann H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **292**, № 5-6, 275—286 (нем.)

Установлено, что в результате продувания O_2 или воздуха через расплавы PbS последний полностью переводится в Pb. Исследовано также термич. поведение расплавов $PbSO_4$. Резюме авторов

46243. Сравнительная оценка трех методов обезвоживания гидрогеля пятиокиси ниобия. Мамбетов А. А., Элми гейдлэр. Кировабад пед. инст., Уч. зап. Кировабадск. пед. ин-т, 1956, № 4, 167—178 (рез. азерб.)

Процесс обезвоживания (О) свежеосажденного гидрогеля Nb_2O_5 исследован тремя методами: 1) при постоянном давлении и переменной т-ре; 2) при постоянных т-ре и давлении и переменном времени и 3) при постоянной т-ре и переменном давлении. При О по 1-му методу получалась плавная кривая без остановок; О наступало при 300°. Исследование скорости О по 2-му методу в течение 24 час. показало, что гидрогель легко обезвоживается и переходит в устойчивый и не меняющий своего состава гидрат $Nb_2O_5 \cdot 2{,}63\ H_2O$. Исследование по 3-му методу — над H_2SO_4 с давлением пара 23—0,005 *мм* рт. ст. при 25° — показало, что при давлении пара от 8 до 1 *мм* рт. ст. образуется гидрат состава $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$, который при давлении пара

< 1 *мм* рт. ст. теряет 1 молекулу воды и переходит в $Nb_2O_5 \cdot 1{,}77\ H_2O$, не меняющий своего состава даже при давлении пара < 0,1 *мм* рт. ст. Проведенными исследованиями подтверждается существование гидрогеля в виде гидратов $Nb_2O_5 \cdot 3H_2O$ и $Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$. М. Л.

46244. **Удаление углерода и сероводорода из расплавленной серы. Шервен** (Entfernung von Kohlenstoff und Schwefelwasserstoff aus flüssigem Schwefel. Skjerven O.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, **291**, № 5—6, 325—328 (нем.)

Описаны прибор и условия для очистки серы от содержащих углерод примесей усовершенствованным методом Вартенберга (РЖХим, 1957, 26433). Примесь H_2S удаляется длительным пропусканием тока тщательно осушенного SO_2 через расплавленную S. И. Р.

46245 Д. **О процессах высокотемпературного диспропорционирования на примере трихлорида и оксихлорида (IV) урана. Ефимов А. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., ЛГУ, Л., 1958

46246 Д. **Комплексные медные соли α-оксикислот. Батыр Д. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Кишиневск. ун-т, Кишинев, 1957

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 45616, 45628—45630, 45700, 45710, 45719—45721, 45724, 45727, 45730—45733, 45735. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 45974, 45978, 45990, 45991, 46011, 46012, 46072, 46074. Комплексные соед. 46365, 46366, 45644, 45695, 46655, 46862, 45734, 46073. Солевые системы 45949—45952. Синтез неорг. соед. 47314, 47459

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

46247. **О составе Тунгусского метеорита. Явнель А. А.**, Геохимия, 1957, № 6, 553—556 (рез. англ.)

Сохранившиеся в Комитете по метеоритам АН СССР геологич. пробы из района падения Тунгусского метеорита, отобранные Л. А. Куликом в 1927—1930 гг., позволили автору определить характер в-ва этого метеорита. Изучались 13 наиболее характерных проб из района Южного болота — предполагаемого центра падения метеорита. Пробы измельчались в агатовой ступке, постоянным магнитом оттягивалась магнитная фракция и затем просматривалась под микроскопом при 30-кратном увеличении. Были обнаружены мелкие частицы трех видов: 1) металлич. стружки серебристобелого цвета размером в десятые доли *мм*; 2) окисленные металлич. остроугольные частицы размером до нескольких *мм*; 3) черные блестящие шарики, состоящие, по-видимому, из магнетита, диам. 30—60 μ. Спектральный анализ показал, что металлич. стружки и окислы состоят из никелистого железа с 7% Ni, 0,7% Co и 4% Ni, 0,3% Co соответственно; в виде примесей присутствуют Si, Mg, Mn и Al, по-видимому, за счет силикатов; Cr, V и W не обнаружены. По данным микрохим. анализа стружки содержат ∼ 10,5% Ni, что согласуется в пределах точности определений со спектральными данными. Как по хим. составу, так и по форме найденные частицы аналогичны тем, которые в свое время были обнаружены на месте падения крупных железных метеоритов — Сихотэ-Алиньского и Аризонского. М. Дьяконова

46248. **Доклад Комитета по изучению верхней части атмосферы.**— (Report of the Commottee on the upper atmosphere.—), Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, **38**, № 6, 954—959 (англ.)

Приводятся краткие результаты изучения атмосферы на разных высотах. Особое внимание уделяется распределению т-ры и давления воздуха, передвижению его больших масс, распределению паров воды и озона в атмосфере, составу воздуха, изучению солнечной и космич. радиации. Г. Волков

46249. **Успехи геологии Советского Казахстана. Сатпаев К. И.**, КазССР Ғылым. Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. 4(29), 3—16

46250. **Исследование в области геохимической методологии. I. Применение комплексонов к анализу пород. Каробби, Кокко, Гаравелли, Тонани. II. Определение натрия и калия методом пламенной фотометрии. Кокко, Корадосси, Тонани. III. Сравнение химического и пламеннофотометрического методов при определении щелочей: распределение щелочей в гранодиорите на Эльбе. Кокко, Готтарди, Тонани. IV. Микроопределение карбонатов в породах. V. Определение фтора методом Вилларда — Винтера. VI. Распределение химических элементов в интрузивных породах. Тонани** (Ricerche di metodologia geochimica. I. Applicazione dei versenati all'analisi delle rocce. Carobbi G., Cocco G., Garavelli C., Tonani F. II. Il dosaggio fotometrico di fiamma del sodio e del potassio nelle rocce. Cocco G., Coradossi N., Tonani F. III. Confronto tra metodo chimico e metodo fotometrico di fiamma nella determinazione degli alcali: distribuzione degli alcali nella granodiorite di monte Capanne (Elba). Cocco G., Gottardi G., Tonani F. IV. Microdeterminazione dei carbonati ntlle rocce. V. Osservazioni sul dosaggio del fluoro con il metodo di Willard e Winter. VI. Sulla distribuzione di frequenza dei contenuti degli elementi chimici nelle rocce intrusive. Tonani F.), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 135; 136—137; 138; 391; 392—393; 394—396. Сообщение II, Period. mineral, 1957, **26**, № 1, 103—146; сообщение IV, Chimica, 1957, **33**, № 9, 357—362 (итал.)

I. Комплексометрические методы анализа значительно быстрее при равных или меньших ошибках по сравнению с классич. весовыми методами. На прямое определение Ca и Mg в использовании комплексометрич. индикаторов сильно влияют примеси. Н. Халатова

II. Приведено сравнение результатов определения Na и K в породах методом с внутренним стандартом и методом без внутреннего стандарта. Р. Хмельницкий

III. Сравнение методов хим. и пламеннофотометрического показало, что при первом методе сумма хлоридов щел. металлов и содержание Na получаются меньше, а содержание K больше, чем при втором.

IV. Для быстрой колич. оценки карбонатов в осадочных породах CO_2 выделяют из образцов (от 2 до 40 *мг*) действием к-ты (0,020 *мг* конц. HCl или 0,010 *мг* конц. H_2SO_4), затем образец освобождают от к-ты и влаги и взвешивают. Для этого автор применил видоизмененный аппарат Фалли. Чтобы оперировать с миним. кол-вом реактивов и пренебречь кол-вом CO_2, растворяющимся в полученном р-ре, р-цию выполняют в замкнутой трубке. После охлаждения трубки, содержащей газ, последний пропускают в измерительный аппарат, находящийся в термич. равновесии с окру-

жающей средой. Средняя ошибка 10 определений лежит в пределах 1%.

V. При титровании F^- р-ром $Th(NO_3)_4$ во избежание адсорбции индикатора осадок ThF_4 центрифугируют. Метод применим для определения малых кол-в.

VI. Вопрос представляет узкотехнич. интерес для статистич. изучения естественных систем и зависит от схем взятия образцов. Н. Халатова

46251. Изучение микроэлементов и акцессорных минералов в современной петрографии. Ляхович В. В., Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 80—92

Анализируется богатый литературный материал по распределению малых элементов и акцессорных минералов в горных породах различного состава и из различных регионов земной поверхности. Комплексное изучение их вместе с разнообразными жильными и контактовыми образованиями приводит к понятию «геохим. провинция». Выяснение причин конц-ии и рассеяния малых элементов в изверженных породах и минералах тесно связано со всеми отраслями минералого-петрографич. наук. Библ. 35 назв.

В. Кудряшова

46252. Методика поисков и разведки железорудных месторождений Ангаро-Илимского района. Косыгин М. К., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, 31, 3—10

Месторождения Fe названного района приурочены к вулканич. каналам древних вулканов, прорывающих 900-*м* толщу осадочных пород кембрия, ордовика и силура. Основным рудным минералом является магномагнетит; в состав руд входят также гематит, мушкетовит, редко пирит; из нерудных: апатит, кальцит, реже диопсид, хлорит, серпентин. В пределах вулканич. трубок локализуются метасоматич. брекчевидные и вкрапленные, реже массивные руды с широким развитием гранат-диопсид-кальцитовых и других скарнов. Наблюдаемая колломорфная текстура характерна для руд, образующихся из колл. р-ров. Жильные руды имеют текстуры, обусловленные процессами рудообразования в открытых полостях на небольшой глубине. Рудообразование происходило в постмагматич. период пермо-триасового вулканизма и сопровождалось выносом Fe, Mg, Ca, CO_2, H_2O, P, Cl, S. При этом под воздействием минерализованных р-ров туфогенный материал превращался в скарны, а в последующую стадию происходило образование Fe-руд. В заключение автор приводит рекомендации основных поисковых методов в этом районе. Г. Волков

46253. Геоботанический метод поисков урана в Л'Эстерель. Гольдштейн (Prospection géobotanique de l'uranium dans l'Estéral. Goldsztein M.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7—9, 318—324 (франц.)

Применен геоботанич. метод поисков U на примере средиземноморского региона Л'Эстерель. Преимущественным распространением в районе пользуются пермские вулканич. породы. В одном пункте с помощью Г.— М.-счетчика установлено присутствие карнотита. Изучалось содержание U в золе растений, расположенных на различных расстояниях от зоны оруденения. Для определения U в золе использовался флуоресцентный метод. Установлено, что вблизи зоны оруденения наблюдается резко повышенное содержание U в золе растений. Имеет место равновесие между содержанием U в почве и в растениях. Геоботанич. метод поисков U может быть широко использован при исследовании засушливых районов и пустынь.

Л. Афанасьева

46254. Деятельность лаборатории римского университета по определению абсолютного возраста с помощью C^{14}. Белла, Кортези (Attività del laboratorio dell'Università di Roma per le datazioni con il C^{14}. Bella Francesco, Cortesi Cesarina), Ricerca scient., 1957, 27, № 9, 2677—2680 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Определение возраста геологич., палеонтологич., археологич. и других материалов C^{14}-методом производится в лаборатории с применением аппарата для приготовления по методу Либби х. ч. C^{14} (из угля, дерева, торфа, карбонатов и др.), из двух сетчатых счетчиков с четырьмя секциями (для одновременного измерения радиоактивности четырех образцов в равных условиях). Возраст 5 обр. от 1650 ± 180 до 3600 ± 700 лет.

Н. Халатова

46255. Определения возраста по C^{14} в Новой Зеландии. Сообщение 3. Фергуссон, Рафтер (New Zealand ^{14}C age measurements — 3. Fergusson G. J., Rafter T. A.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1957, **B38**, № 7, 732—749 (англ.)

Приводится список 60 обр. дерева, торфа, древесного угля, органич. углерода, раковин и др., собранных в различных местах Новой Зеландии, Австралии, Индии, для которых определен абс. возраст. Величины возраста лежат в интервале от нуля (современный углерод) до 35—45 тыс. лет. Для определения активности C^{14} использовался пропорциональный счетчик, наполненный CO_2. Главные изменения оборудования и рабочей методики были направлены на улучшение точности и воспроизводимости результатов счета. При вычислении возраста образцов внесены поправки, учитывающие эффект Зюсса. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 63319. Э. Добкина

46256. Атмосферный углерод-14. Паттерсон, Блиффорд (Atmospheric carbon-14. Patterson R. L., Jr, Blifford I. H., Jr), Science, 1957, 126, № 3262, 26—28 (англ.)

Производились определения C^{14} в атмосферном воздухе с 1952 г., так как C^{14} может образоваться из атмосферного азота вследствие атомных или термоядерных взрывов по р-ции: $N^{14} + n \rightarrow C^{14} + H'$. В пробах, отобранных в 1952 г. во Французском Марокко, Аляске, Вашингтоне и др., обнаружено 0,95—1,00 эталонного уровня. В пробах, отобранных на Филиппинских островах в 1954 г., в период термоядерных испытаний отмечено некоторое повышение уровня C^{14}, мало значимое по отношению к продуктам взрыва. Возможно, что образованный C^{14} вынесен в верхние слои атмосферы. Повышение (до 18%) содержания C^{14} в пробах, отобранных в 1955 г. в Вашингтонском округе и в 1954—55 г. в Новой Зеландии, может указывать на наличие запасов этого изотопа в стратосфере. Т. Попова

46257. Урановые эквиваленты калия по гамма- и бета-излучению. Карташов Н. П., Изв. вост. фил. АН СССР, 1957, № 4-5, 62—70

С помощью описанной измерительной установки проводились эксперим. определения уд. γ- и β-активности K и ее сопоставление с активностью U и Th. Исследовалось также поглощение β-излучения K, U и Th в Al-фильтрах. В породах типа гранита при использовании Г.— М.-счетчиков с медным катодом γ-активность 1% K равна γ-активности $2{,}13 \cdot 10^{-4}$% U ($4{,}94 \cdot 10^{-4}$ Th) и составляет 3,26 *экв* μr/час; для счетчиков с W-катодом γ-активность 1% K — соответственно $1{,}58 \cdot 10^{-4}$% U ($4{,}18 \cdot 10^{-4}$% Th) и равна 4,27 *экв* μr/час. По своему β-излучению в бесконечной среде, при использовании в качестве индикатора алюминиевого β-счетчика, 1% K эквивалентен $0{,}69 \cdot 10^{-3}$% U. По величине отношения составляющих общего натурального фона, что соответствует γ-излучению калия ($НФ_K$) и γ-излучению суммы тяжелых радиоактивных элементов ($НФ_{U+Th}$), все горные породы могут быть разделены на 3 группы на основании величины

$D \approx НФ_K/НФ_{U+Th}$: 1) известняки, $D \approx 0$; 2) кислые, ультраосновные, глины и сланцы, $D \approx 0{,}5$; 3) средние, основные, нефелиновые, щелочные и песчаники, $D \approx 1$. Раздельное определение содержания K и тяжелых радиоактивных элементов в образце горной породы нормальной активности может быть выполнено по β-измерениям и фильтрами β-лучей. Р. Хмельницкий

46258. **Некоторые особенности геохимии лития.** Гинзбург А. И., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 29—41

Li в природе тесно ассоциирует с Na, особенно в месторождениях остаточной кристаллизации, и с F — на всех пневматолитовых этапах постмагматич. процесса. Второстепенная связь отмечается с Be, B, H и He. Из 28 известных Li-минералов широко распространены лишь силикаты и фосфаты. Наиболее характерной особенностью геохимии Li является изоморфизм его с Mg и Fe^{2+}, реже с Al, при этом Li всегда находится в шестерной координации. В развитии пегматитового процесса выделяются 2 литиевых этапа: ранний, связанный с образованием минералов при окончании кристаллизации остаточного расплава без участия минерализаторов, и поздний, характеризующийся метасоматич. развитием минералов с участием летучих-минерализаторов. Отмечается 4 типа Li-минерализации в типично пневматолито-гидротермальных месторождениях: 1) циннвальдито-топазовая или циннвальдито-флюоритовая, 2) маргарито-флюоритовая, 3) амблигонито-апатитовая и 4) криолитионит-криолитовая. Минералы Li (за исключением слюд) легко изменяются в условиях гипергенеза, при этом Li выносится и рассеивается. Некоторое концентрирование Li наблюдается в глинах, почвах, марганцевых окислах типа псиломелана, в глауконитах и рапе натриевых и боровых озер. Вследствие обогащения верхних горизонтов почв вокруг сподуменовых месторождений должны существовать вторичные ореолы рассеяния Li.

Ю. Балашов

46259. **К геохимии редких земель.** Кроль О. Ф., Гуркина Т. В., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1957, 27, 115—121

Изучены флюориты из грейзена и пегматита в эндоконтакте аляскитового гранита, абс. возраст которого по Pb- и He-методам равен 150—170 млн. лет. Газово-жидкие включения в минерале содержат свободную CO_2 и высокие кол-ва солей при резком преобладании $NaHCO_3$ и $KHCO_3$ над NaCl. На основании этого предполагается возможность переноса TR в виде комплексных соединений типа $Na_m[TR_x(CO_3)_n]$ гидротермальными р-рами, богатыми карбонатами и щелочами. F, по-видимому, обусловливает разрушение этих комплексов и выпадение TR. Опыты по выщелачиванию TR, Al, Fe, Ti, Pb, Mn, Ca, Mg и Si из кварц-полевошпатовой породы двумя сериями р-ров — Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 разных конц-ий, с добавками NaF, NaCl, H_2S, CO_3^{2-} и без них показали, что TR и Si в заметных кол-вах переходят в р-ры Na_2CO_3; Al выщелачивается сильно, Ca, Mg и Pb — слабо, а Mn остается неподвижным в обеих сериях, Fe растворяется в р-рах Na_2SiO_3. Вариации состава выщелачивающих р-ров брали с целью приблизить их по возможности к составу гипогенных р-ров. **Ю. Балашов**

46260. **Изоморфизм и эндокриптия редких земель.** Семенов Е. И., Геохимия, 1957, № 7, 626—637 (рез. англ.)

В зависимости от кристаллохим. свойств и изоморфной емкости в отношении TR редкоземельные минералы делятся на селективные (цериевые и иттриевые) и комплексные. Характерным признаком этих групп является координационное число (КЧ) TR в структуре минерала. Для TR в природных соединениях установлены все КЧ от 6 до 12. Высокие КЧ (10, 11, 12) TR имеют в типичных селективных цериевых, наименьшее (6) — в типичных селективных иттриевых минералах, промежуточные значения (7, 8, 9) характерны для комплексных, реже — иттриевых минералов. Другим важным признаком является изоморфизм TR со Sr и Ba в селективных цериевых минералах, с Ca — в комплексных и Zr, Hf, Sc, Fe^{2+} и U — в иттриевых. Автор вводит понятие эффективного координационного числа: $k = n_1 + n_2d_1^2/d_2^2 + n_3d_1^2/d_3^2 + \cdots = n_1\Sigma n_i d_1^2/d_i^2$, где n_1 и d_1 — число ближайших атомов и их межатомные расстояния, n_i и d_i — число более удаленных атомов и их межатомные расстояния. Для циркона $K = 0{,}90$, т. е. значительно меньше обычно принимаемого (8). На примере лопарита и монацита рассмотрены закономерности распределения TR в селективных цериевых минералах. Содержание четных и нечетных TR подчиняется линейной зависимости в логарифмич. масштабе, уменьшаясь примерно по геометрич. прогрессии $c = c_0 \cdot k^{n-1}$, или выражается монотонно убывающей геометрич. прогресией в обычном масштабе $c = c_0 \cdot 10^{-K^c(z-z_0)}$, где K равно тангенсу угла между логарифмич. прямой и вертикалью, c и z — содержание редкоземельного элемента и его атомный номер, c_0 и z_0 — содержание Ce для четных и La для нечетных элементов и соответственно атомный номер. Чем меньше K, тем быстрее падает содержание TR. Для лопарита $K = 0{,}32$, для монацита 0,61. Конц-ии La, Ce, Pr и Nd определяют и содержание всех других TR, за исключением Eu, содержание которого обычно меньше теоретического. Особенности состава минерала определяются содержанием элементов в исходном расплаве, структурой минерала (изоморфизм) и эндокриптией. Вхождение Y-группы в селективные цериевые минералы объясняется близостью R_i TR. Общей особенностью является образование последовательных цепочек эндокриптии, обусловливающих присутствие всех 14 элементов в этих минералах. Если изоморфизм характерен для структур со средними значениями КЧ, то эндокриптия — для селективных структур с крайними КЧ, причем высоким КЧ соответствует накопление крупного катиона, а низким — меньшего по размерам (для анионов — обратная зависимость). **Ю. Балашов**

46261. **К вопросу о средних содержаниях ниобия и тантала в изверженных горных породах и земной коре.** Знаменский Е. Б., Геохимия, 1957, № 8, 730—735 (рез. англ.)

Обзор. Библ. 27 назв. Р. Хмельницкий

46262. **Новые исследования кобальтовой недостаточности в Шварцвальде.** Рим, Шолль (Neuere Untersuchungen über die Kobaltmangelerscheinungen im Schwarzwald. Riehm H., Scholl W.), Landwirtsch. Forsch., 1957, Sonderh. № 9, 123—129 (нем.)

В связи с заболеваниями скота, вызванными недостатком Co в пище, произведено определение содержания Co в породах Шварцвальда. Первоначальное измельчение проб производилось с помощью пресса, рабочие части которого изготовлены из стали, не содержащей Co. Проба $\geqslant 200$ *г* грубоизмельченной породы растиралась сначала на фарфоровой мельнице, а затем 25 *г* полученного порошка доводились в шаровой мельнице из агата. Навеска 2 *г* обрабатывалась в Pb-автоклаве при 180—200° в течение 3 час. смесью 15 *мл* HF и 10 *мл* $HClO_4$; в полученном р-ре Co определялся с помощью β-нитрозо-α-нафтола. По результатам определений для нескольких сот образцов гранитов и гнейсов составлена карта распространения Co в гранитном массиве Нейштадт — Шварцвальд. Приведены данные для 25 образцов гранитов и гнейсов. В первых содержание Co составляет $6 \cdot 10^{-5}$ — $1{,}4 \cdot 10^{-3}$%, во вторых $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ — $3{,}71 \cdot 10^{-3}$%. В орто-

гнейсе из Штейнаха с общим содержанием Co $1,07 \cdot 10^{-3}$% полевой шпат содержит $1,3 \cdot 10^{-4}$, кварц $1,5 \cdot 10^{-4}$, биотит $3,56 \cdot 10^{-3}$ и мусковит $1,3 \cdot 10^{-4}$% Co. Для сравнения определено содержание Co в соответствующих породах Новой Зеландии, Вогезов, Южного Тироля, Финляндии, Ирландии и Швеции; оно лежит в тех же пределах, что и для пород Шварцвальда, но не во всех случаях содержание Co в гранитах ниже, чем в гнейсах. Из сопоставления данных по областям распространения Co и областям заболеваний скота сделан вывод, что при содержании Co до $2,5 \cdot 10^{-4}$% имеется опасность открытого заболевания, при 2,6 — $5 \cdot 10^{-4}$% — опасность скрытого заболевания, при бо́льших содержаниях опасность заболевания сводится к минимуму. Л. Афанасьева

46263. Галлий в минералах и горных породах Монголии. Воробьев Г. Г., Геохимия, 1957, № 8, 713—722 (рез. англ.)

С помощью описанной методики спектрального анализа исследовано 989 обр. минералов и горных пород Монголии. В минералах Ga обнаружен в 40% случаев (в пределах содержаний до $n \cdot 10^{-1}$%), в изверженных породах 87%, метаморфич. и осадочных породах 60%. Кол-во Ga от средних пород к кислым возрастает в 2 раза и достигает максимума в пегматитах (2—$3 \cdot 10^{-2}$%). При внедрении кислых интрузивных тел в средние и основные породы Ga из краевых частей интрузии уходит в зону экзоконтакта, обедняя приконтактовые разности пегматоидных гранитов и гранит-порфиров. Подавляющая часть ощутимых конц-ий Ga падает на алюмосиликаты. Сделан вывод, что по форме эндокриптного вхождения Ga силикаты делятся на две группы: 1) замещение Al^{3+} — слюды, пирофиллит, везувиан, турмалин, полевые шпаты, берилл, андалузит, амфиболы, 2) замещение Fe^{3+} — гранаты, эпидот, ортит. В значительно меньшей степени Ga связан с Fe^{3+} в железных минералах, с Sn^{4+} в касситерите, с Zr^{4+} в циртолите. В процессе замещения Al^{3+} и Fe^{3+} в алюмосиликатах Ga обнаруживает обратную эндокриптную связь с V, который склонен накапливаться в минералах основной магмы. В решетке касситерита Ga находится в прямой эндокриптной связи с Ge. Р. Хмельницкий

46264. Заметка о равновесии между кальцитом и арагонитом. Кларк (A note on calcite-aragonite equilibrium. Clark Sydney P., Jr), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7-8, 564—566 (англ.)

Проведены эксперим. работы по определению условий равновесия между кальцитом и арагонитом. Материалом исследования служили синтетич. кальцит и арагонит и природный кальцит. Определение получаемых фаз производилось путем рентгеноструктурного анализа. Результаты работ показали, что из смеси кальцита и арагонита при давл. 10 000, 10 500 и 12 700 *б* и соответственно т-рах 410, 450 и 575° получается кальцит, а при давл. 11 900 и 13 200 *б* и т-рах 440 и 575° — арагонит. Кривая, полученная при графич. изображении результатов, является продолжением кривой, полученной в результате подобных исследований при более низких давлениях и т-рах. Т. Попова

46265. Исследование хризотиловой и антигоритовой составляющих серпентина. Калоусек, Маттарт (Studies on the chrysotile and antigorite components of serpentine. Kalousek George L., Muttart Lawrence E.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 1—2, 1—22 (англ.)

Проводится сравнение по результатам всех основных видов анализов (хим., рентгеноструктурный, дифференциальный термич., термич. равновесие, уд. объем, п.п.п., электронная микроскопия) волокнистой (хризотиловой) и слоистой компактной (антигоритовой) разностей серпентина. Результаты хим. анализов показывают значительно пониженное содержание Fe_2O_3, FeO и Al_2O_3 в волокнистой разности по сравнению со слоистой. Расчеты структурных ф-л по методу Мак-Коннелла указывают, что в случае хризотила часть Si^{4+} замещается тетраэдрич. водой (H^+). В структуре же антигорита Si^{4+} замещается частично и другими ионами (Al^{3+}, Fe^{3+} и т. д.). Метод термич. равновесия и результаты определения п.п.п. ясно показывают, что при высоких т-рах освобождается, кроме H_2O из бруситовых слоев, также более высокотемпературная H_2O (тетраэдрич.?). По данным электронномикроскопич. определений, антигоритовая разность состоит из варьирующего кол-ва волокон, изменяющихся по форме от плоских лейст до совершенных трубочек. Статистич. анализ 209 замеров волокон на увеличенных микрофотографиях дает средний размер 340 A. Возможно, трубчатые формы волокон возникают при дроблении и истирании образцов. В. Кудряшова

46266. Воздействие хлористого лития на щелочные полевые шпаты. Новые данные о литиевом полевом шпате, железном сподумене и α-эвкриптите. Шавничар, Сабатье (Action du chlorure de lithium sur les feldspaths alcalins. Données nouvelles sur le feldspath — Li, le spodumène — Fe et l' α-eucryptite. Šćavnicar S., Sabatier G.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 79, 308—317 (франц.)

Путем воздействия LiCl на альбит и микроклин синтезированы следующие силикаты: литиевый полевой шпат — $LiAlSi_3O_8$, Fe-сподумен — $LiFeSi_2O_6$, α-эвкриптит $LiAlSiO_4$. Р-ция производилась в кислой или нейтр. среде в отсутствие воды при 650°, или в автоклаве при 450—600° и давл. 450—1000 *б*. Полученные продукты разделялись под биникуляром или в тяжелых жидкостях. Приведены кристаллографич. характеристики синтезированных силикатов. Т. Попова

46267. Об особом экспериментальном превращении лерцолита. Пеллиццер (Su una particolare trasformazione sperimentale di lherzolite. Pellizzer Renato), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 23, № 1-2, 70—73 (итал.)

Производились опыты с целью нахождения условий для полного превращения лерцолита в серпентин. Условия опытов: р-р H_2O, $H_2O + (NH_4HCO_3 + NH_4OCONH_2)$; pH 5,6 и 8; максим. давл. 210, 260, 300 *кг/см²*; максим. т-ры 420, 500, 680°; продолжительность каждого опыта 8 дней. Процесс не доведен до конца, но в ходе опытов получена схема одного из превращений, существующих в природе и установленных петрографич. исследованиями перидотитовых пород: оливин → боулингит и вообще оливин → минералы типа боулингита и хлориты. Интенсивное превращение идет при более высоких т-ре и давлении. В процессе замещения трансформируется все в-во в волокнисто-пластинчатую массу, состоящую из продуктов новой формации типа боулингита, с погруженными в ней кристаллами оливина. Пироксены тоже обнаруживают признаки превращения, но менее интенсивного по сравнению с оливином. Опыты показали, что при указанных условиях действие воздуха и влаги на перидотитовые породы определяет известные в природе процессы мобилизации в-ва на месте и что интенсивность мобилизации зависит преимущественно от физ. факторов. Н. Халатова

46268. Корреляция зон в плагиоклазе. Гринвуд, Мак-Таггарт (Correlation of zones in plagioclase. Greenwood H. J., McTaggart K. C.), Amer. J. Sci, 1957, 255, № 9, 656—666 (англ.)

Изучена зональность зерен плагиоклазов различного происхождения. Наивысшая корреляция зон наблюдалась в метаморфизованных породах — роговиках

и гнейсах. Некоторые гранитные интрузии и многие лавы показывают низкую корреляцию, обусловленную, вероятно, перемешиванием кристаллов, образовавшихся в разных средах. Кварцевый диорит в районе Ванкувера коррелирует на дистанции 3,2 *км*, что указывает на миним. размеры системы с идентичными р-циями, в пределах которой происходило формирование полевых шпатов. Предполагается, что породы с низкой корреляцией смежных кристаллов, как правило, магматич. происхождения. И. Задорожный

46269. **Выщелачиваемость ThX и RdTh из минералов. Старик И. Е., Полевая Н. И.,** Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1957, 6, 104—118

Приведены результаты эксперим. работы по изучению выщелачивания продуктов распада тория. Анализ кривой зависимости выщелачивания ThX от времени и результаты опытов по повторному выщелачиванию подтверждают представление о том, что скорость выщелачивания в основном определяется диффузией. Сравнительное изучение выщелачивания ThX водой и сильными адсорбентами позволяет заключить, что соотношение между ThX, растворенным и адсорбированным на стенках капилляров, равно 1 : 5 и 1 : 6. Характер миграции ThX и RdTh, выявленный опытами по выщелачиванию в кислой среде, резко различен, что объясняется различным положением ThX и RdTh в кристаллич. решетке минерала. Т. Попова

46270. **Петрографическая характеристика вмещающих пород Мухор-Горхонского железорудного месторождения. Каштанов М. С.,** Уч. зап. Казанск. ун-та, 1957, 117, № 2, 262—264

46271. **Материалы по петрографии и нерудным ископаемым юго-восточной и западной Тувы. Еремеев В. П.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1957, вып. 10, 108—142

Дается петрографич. описание пород кислых и основных интрузий ю.-в. и зап. частей Тувы. Возраст интрузий колеблется от протерозоя до карбона. Для пород характерно непостоянство состава и широкое развитие вторичных процессов замещения породообразующих минералов. В породах типа габбро часто отмечается присутствие кварца, ортоклаза и решетчатого микроклина, что свидетельствует о широком развитии явлений ассимиляции и гибридизма. С проявлениями магматизма связано, с одной стороны, проявление слюдоносных пегматитов, с другой — образование асбеста, гидромагнезита, артинита и α-керолита. Приведено 11 хим. анализов габбро, диорита, кварцевого диорита, гранодиорита, граносиенита и гранита. В. Кудряшова

46272. **Нефелиновые сиениты и их народнохозяйственное значение. Манвелян М.,** Айастани жоговрдакан тнтесутюн, 1957, № 1-2, 111—116 (арм.)

46273. **Распределение радиоактивности в породах Южной Индии. Часть III. Чарнокиты и ассоциирующие с ними породы близ Еркод-Салем, штат Мадрас. Састри, Асватханараяна** (Distribution of radioactivity in the rocks of South India. Part III. Charnockites and associated rocks of Yercaud — Salem area of Madras state. Sastry A. V. R., Aswathanarayana U.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 3, B99 — B101 (англ.)

Измерена β-активность в пересчете на эквивалент U (в %). Чарнокиты — $(10{,}63—3{,}61) \cdot 10^{-8}$ (7 обр.); наибольшая радиактивность отмечена в обр. с наибольшим содержанием ортоклаза, наименьшая — с наибольшим содержанием кварца. Диопсид-роговообманковые гнейсы — $3{,}30—0{,}22 \cdot 10^{-8}$ (13 обр.); радиоактивность возрастает с повышением содержания в них фельсич. минералов. Породы промежуточной зоны — $4{,}05—0{,}88 \cdot 10^{-8}$ (7 обр.), радиоактивность зависит от содержания мафич. минералов и позволяет предположить, что они представлены материалами двух указанных выше типов пород. Часть II см. РЖХим, 1956, 77884. Т. Ионас

46274. **Химическое определение степени фракционной дифференциации как основа сравнения гавайских, гебридских и других основных лав. Уэйджер** (A chemical definition of fractionation stages as a basis for comparison of Hawaiian, Hebridean, and other basic lavas. Wager L. R.), Geochim. et cosmochem. acta, 1956, 9, № 5-16, 217—248 (англ.)

На основании литературных данных анализа большого числа образцов базальтов сделан вывод, что в процессе фракционной кристаллизации основной магмы происходит увеличение величин отношений Fe^{2+} + Mn/Fe^{2+} + Mn + Mg и нормативный мол. альбит/нормативный мол. альбит + анортит. Графики, полученные на основании изменения этих величин в основных типах базальтов, дают возможность охарактеризовать стадии их дифференциации. Рассмотрение хим. состава последовательных стадий дифференциации двух типов базальтов (плато-базальт и толеит) позволяет получить более точную хим. характеристику и классификацию этих базальтов, а также щел. и толеитовых магм, генетически связанных с ними. Приведены предварительные данные по исследованию базальтов других р-нов. Библ. 51 назв. Р. Хмельницкий

46275. **Некоторые ограничения в возможном составе рудообразующих флюидов. Бартон** (Some limitations on the possible composition of the ore-forming fluid. Barton Paul B., Jr), Econ. Geol., 1957, 52, № 4, 333—353 (англ.)

Представлены некоторые термодинамич. расчеты, на основании которых получены относительные величины активностей (эффективные конц-ии) анионов, обычно присутствующих в водн. рудообразующих флюидах. Отношения активностей S^{2-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OH^-, F^- и Cl^- в гидротермальных р-рах во время отложения материала оценивается с помощью простых термодинамич. расчетов, выполненных при 25°. Полученные величины рассматриваются как приближенные, однако осторожная экстраполяция до т-р, отвечающих условиям рудообразования, оправдывается при наличии дополнительных данных для умеренных т-р и давлений. Вычисленное парц. давление CO_2 в рудных флюидах обычно < 1 *атм*; следовательно, для большинства месторождений плотная фаза CO_2 не может рассматриваться как важный рудный флюид. Однако рудообразующие флюиды более богаты CO_2, чем H_2S. Парц. давление H_2S обычно 10^{-4} *атм*, что ставит под сомнение теорию о том, что металлы (кроме легко комплексирующихся) мигрируют в значительных кол-вах как комплексные сульфиды или гидросульфиды. Окислительный потенциал отложения (при 25°) для большинства месторождений определяется из отношения сульфата к сульфиду, как: E_h (в *в*) = $0{,}22 \pm 0{,}04—0{,}059$ pH. Предложенная техника расчета ограничений в колебании отношений некоторых анионов в рудоформирующих флюидах может способствовать пониманию генезиса рудных месторождений и быть полезной при рассмотрении минералогич. зависимостей в зоне окисления или в осадочных отложениях. Л. Балашов

46276. **О явлении амазонитизации в Майкульской гранитной интрузии (юго-западное Прибалхашье). Пламеневская Н. Л.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр. минералогии и геохимии АН СССР, 1957, вып. 5, 47—55

Амазонитизация связана с гранитами дополнительных и жильных интрузий, приуроченных к краевым частям Майкульского гранитного массива. По своему характеру она является постмагматической, что доказывается, помимо общих геологич. факторов, сгущени-

ем зеленой окраски вдоль трещинок и прожилков альбита и кварца внутри кристаллов микроклина. Спектральные анализы гранитов дополнительных интрузий и жил (17) и амазонитизированных гранитов (22) показывают, что такие малые элементы, как Sn и Li, характерные для процессов грейзенизации, тяготеют главным образом к амазонитовым гранитам и практически отсутствуют в неизмененных гранитах. Рентгеноспектральные анализы полевых шпатов и слюд на Rb, а также неполные хим. анализы полевых шпатов до некоторой степени разрешают вопросы о накоплении Rb в K-содержащих минералах майкульских гранитов и о природе окраски амазонита. Наибольшее содержание Rb отмечается в минералах из приконтактовых пород интрузии, обычно измененных постмагматич. процессами. Устанавливается зависимость содержания Rb от соотношения $K_2O : Na_2O$. Содержание Rb, однако, не оказывает влияния на появление зеленой окраски микроклина. В розовых микроклинах содержание Pb превышает содержание его в амазонитах. Основываясь на полученных данных, автор считает, что окраска как зеленых, так и розовых микроклинов вызывается содержанием окисного (во втором случае) и закисного (в первом) железа. В. Кудряшова

46277. **О некоторых закономерностях формирования даек порфиритов в гранитном массиве бухты Тавайза (Южное Приморье). Кигай В. А.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 1, 18—24

В районе бухты Тавайза верхнемезозойские кислые эффузивы прорваны третичными аляскитовыми гранитами, хим. состав которых (в %): SiO_2 76,26, TiO_2 0,15, Al_2O_3 12,15, Fe_2O_3 0,99, FeO 1,05, MnO 0,003, MgO 0,41, CaO 1,48, Na_2O 4,34, K_2O 3,27, H_2O+ 0,28, сумма 100,38. С гранитами связан комплекс даек диорито-порфиритов (приведен 1 хим. анализ) и плагиоклазовых порфиритов. Последние являются наиболее поздними образованиями. Все дайки порфиритов близки между собой по петрографич. составу, структуре, вторичным изменениям и содержанию элементов-примесей. Это позволяет считать их производными одного магматич. очага. Отсутствие значительной дифференциации в последовательной серии даек указывает на незначительные промежутки времени между их внедрениями. Гидротермальные проявления, небольшие по масштабу, также делятся по времени образования на несколько фаз. В. Кудряшова

46278. **Петрографическое изучение гранитного массива в Альбисола. Галли, Пенко** (Ricerche petrografiche sul massiccio granitico di Albisola. Galli Mario, Penco Anna Maria), Ann. Museo civ. stor. natur., 1954—1956, 68, 21—34 (итал.)

Описана петрография гранито-гнейсового массива в зап. части альпийской Лигурии. Приведены 2 хим. анализа гранита и гнейса, средние подсчеты минералов в шлифах и вариационные диаграммы. Г. Воробьев

46279. **К геохимии бериллия в гранитных пегматитах. Беус А. А.,** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 8, 3—15

Характер вертикальной зональности каждой пегматитовой инъекции является одним из главных факторов, определяющих распределение редкометальной, в том числе Be-минерализации. Горизонтальная зональность пегматитового поля, являющаяся отражением вертикальной, проявляется в изменении парагенезиса минералов пегматитов по мере удаления от материнской гранитной интрузии, выражаясь в смене графич. и среднезернистых биотит-микроклиновых пегматитов блоковыми мусковит-микроклиновыми, которые в свою очередь сменяются мусковит-, сподумен- и лепидолит-альбитовыми разностями. Большое влияние на характер вертикальной зональности оказывает резкое изменение элементов залегания пегматитов, появление раздувов или пережимов и т. д. На ранних стадиях формирования пегматитовых инъекций Be не концентрируется, что связано с отсутствием минералов, в которые Be мог бы изоморфно войти в заметных кол-вах. Кристаллизация Be начинается после выделения блоков микроклинпертита и продолжается до обособления наиболее поздних замещ. пегматитов. Ранняя, бесщел. генерация берилла выделяется в условиях сравнительно низких конц-ий летучих и ограниченного развития процессов замещения в зоне блокового кварца. Основная же масса берилла, представленная щел. разностями, тесно связана с явлениями замещения, концентрируясь вместе с Li и Ta. На основании изучения газово-жидких включений в бериллах, вероятная форма миграции Be — в виде комплексных соединений Be и щелочей с Cl^-, F^-, CO_3^{2-}, различная прочность которых обусловливает длительное участие Be в процессе пегматитообразования. Возможно, распад комплексов Be связан с появлением жидкой фазы H_2O; роль осадителя играет часто P, особенно в процессах перекристаллизации и замещения бериллов в заключительный период формирования пегматитов. Рассеяние Be в пегматитах обычно не превышает 10% и значительно выше в пегматитах, обогащенных TR, Zr, Ti и Nb. Миграция Be в гадолинитоносных пегматитах мало отличается от бериллоносных. В пегматитах, формирование которых сопровождалось явлениями ассимиляции вмещающих пород, Be выделяется в форме хризоберилла. Средний весовой кларк Be в пегматитах $2 \cdot 10^{-3}$%. Пределы содержания Be (в %): в неальбитизированных пегматитах, не несущих редкоземельных минералов $2 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$, в блоковых пегматитах, содержащих редкоземельные минералы, $1 \cdot 10^{-3}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ в бериллоносных пегматитах $1 \cdot 10^{-3}$ —$2,5 \cdot 10^{-2}$; коэф. конц-ии Be в последних 40—95%. Ю. Балашов

46280. **Основные особенности строения и состава жильных образований Хибинского массива (пегматитов) в связи с вопросами их генезиса и классификации. Бородин Л. С.,** Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 123—137

Изложены основные результаты изучения геологич. и генетич. взаимоотношений и особенностей количественно-минералогич. состава пегматитовых жил Хибинского щел. массива. Все жильные образования делятся на 2 группы: сингенетич. (пегматиты) и эпигенетич. (альбитовые и натролитовые жилы). Особенности химизма характеризуют величины отношений Si : Al, K : Na, а также фемич. элементов. Автор классифицирует пегматиты по ведущим салич. минералам на группу полевошпатовых и группу нефелино-полевошпатовых образований, а по цветным минералам на 5 типов: 1) ильменит-микроклиновый, 2) арфедсонит-микроклиновый, 3) эгирин-микроклиновый, 4) нефелино-микроклиновый с арфедсонитом и 5) нефелин-микроклиновый с эгирином и арфедсонитом. Процессы позднего замещения (альбитизация и пр.) существенно не меняют принципа предлагаемой классификации. В. Кудряшова

46281. **О вариациях состава минералов в зоне контакта сподуменовых пегматитов и основных пород Кольского полуострова. Гинзбург И. В.,** Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 61—76

Изучены морфология, состав (спектральные анализы) и оптич. свойства минералов, входящих в состав вмещающих пород, пегматитов и экзо- и эндоконтактовых образований: плагиоклаза, роговой обманки, клиноцоизита, эпидота, биотита, гольмквистита, турмалина, граната, апатита и мусковита. В минералах приконтактовых зон происходит накопление элементов, свойственных как вмещающим породам, так и

пегматитам. Минералы этих зон характеризуются резкой неравномерностью состава (зональность, пятнистость) и прерывистостью кристаллизации (взаимные прорастания и нарастания). Реакционные взаимоотношения перматитового расплава с вмещающими основными породами выражаются не только в появлении новообразований турмалина, гольмквистита, биотита, апатита и др., но и в значительном изменении свойств и состава обычных породообразующих минералов. Вокруг жил сподуменовых пегматитов наблюдается ореол рассеяния Na, K, Li, B, Sn, кол-во которых возрастает по мере приближения к контакту. В непосредственном контакте присутствуют, кроме того, P, F, Pb, Be, Tl, Ag, J, Mo, Bi. Закономерные изменения свойств и состава минералов и присутствие их в контактовых зонах пегматитов и вмещающих основных пород подтверждают принадлежность пегматитов к производным гранитной магмы. В. Кудряшова

46282. **О пегматитах Слюдянского района в Южном Прибайкалье. Калинин П. В.,** Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1957, 31, 81—101

С архейскими аляскитовыми гранитами тесно связаны дайки гранит-пегматитов (ортотектиты), пегматитов, постмагматич. метасоматитов и карбонатные и кальцито-флогопитовые жилы. Ортотектиты и пегматиты являются типичными инъекционными образованиями, а не продуктами перекристаллизации вмещающих пород. Форма и размеры пегматитовых тел зависят от геолого-структурных положений и механич. свойств вмещающих пород. По минералогич. составу пегматиты и ортотектиты в главной части представляют собой продукт кристаллизации остаточного магматич. расплава, адсорбировавшего некоторое кол-во в-в боковых пород. Кальцит-флогонитовые и кварцево-карбонатные жилы возникли из постмагматич. р-ров и частично в результате замещения боковых пород, что проявляется в образовании Ba-ортоклаза, паргасита, скаполита и др. На основе тщательного анализа большого фактич. материала устанавливаются факты пульсации дериватов гранитной магмы, вызванной развитием тектонич. структуры района, стадийности процессов минералообразования и их взаимных наложений. В. Кудряшова

46283. **Этапы альбитизации в гранитных пегматитах на примере одного из пегматитовых полей Алтая. Залашкова Н. Е.,** Тр. Ин-та минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 155—167

На примере одного из пегматитовых полей Алтая автор показывает сложность и разнохарактерность явлений альбитизации (А). В гранитных пегматитах выделяются 3 главные формы А: 1) в связи с кристаллизацией пегматитового расплава — представлена альбитовым и мусковито-альбитовым ореолом с редкометальным оруденением; 2) в связи с р-рами, отделенными на последних стадиях кристаллизации остаточных порций пегматитового расплава; 3) в связи с поздними магматич. р-рами. Замещающие комплексы первых двух типов А уменьшаются и исчезают при приближении к корням пегматитовой инъекции. А третьего типа не обнаруживает изменения или же усиливается с глубиной. Развитие всех типов А в гранитных пегматитах тесно связано с геолого-тектонич. условиями формирования всего пегматитового поля. В. Кудряшова

46284. **Химическое и оптическое изучение некоторых полевых шпатов из пегматитовых ортогнейсов средней Валь-Веноста [Италия]. Пирани** (Studio chimico ed ottico di alcun feldispati di ortogneis pegmatitic della media Val Venosta. Pirani Rossana), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 329—339 (итал.)

Исследованы 4 обр. полевых шпатов. Пределы хим. состава (в %): SiO_2 63,80—66,17; Al_2O_3 20,78—21,25; TiO_2 до 0,09; Fe_2O_3 0,02—0,18; FeO 0,12—0,18; MnO сл.— 0,03; MgO 0,20—0,38; CaO 0,35—0,83; Na_2O 2,20—10,24; K_2O 1,09—12,12; H_2O 0,12—0,48. Спектрографически обнаружен Pb, Ga, Li, Sr. Обсуждается связь состава с оптич. свойствами. Н. Халатова

46285. **Грейзены юго-западного Приморья и их генезис. Руб М. Г.,** Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, 1957, вып. 5, 97—163

Грейзенизация связана с палеозойскими гранитами гродековского интрузивного комплекса. Грейзены приурочены к апикальным частям небольших штоков, к слепым куполам и зонам эндоконтакта. По минералогич. составу выделяется до семи типов грейзенов, разнообразие которых зависит главным образом от состава вмещающей среды. Отчетливо намечается 2 этапа грейзенизации: 1) региональный — мусковитизация и окварцевание вмещающих пород с образованием турмалина, флюорита, топаза и касситерита; 2) локальный — аналогичен первому, но отмечается вдоль контанта гранитов с рудными телами. Грейзенизация является промежуточным звеном между собственно магнитич. процессом и рудоотложением. Изучение химизма этого явления показало, что в ходе его происходил привнос большого кол-ва F, B и H_2O, меньше — Li, Be, Nb. Ta, Sn, W; в то же время выносились Na и Ca. В некоторых участках K, освобождавшийся при разрушении полевых шпатов, связывался в составе слюд грейзенов. В кварцево-топазовых грейзенах отмечен резкий привнос глинозема (до 33,46% Al_2O_3). Содержание SiO_2 обычно несколько увеличено. В работе приводится большое кол-во количественно-минералогич. (67), хим. (19) и спектральных (166) анализов грейзенов, вмещающих пород (гранитов, метаморфич. сланцев, песчаников, роговиков) и минералов (топазов, турмалинов, вольфрамитов, касситеритов, флюоритов и слюд); рентгеноспектральным методом в слюдах определен Rb, а в касситерите — Zr и Nb. В. Кудряшова

46286. **Пегматитовые образования Алту-Лигонья, Португальская Восточная Африка. Хатчинсон, Клоз** (Pegmatite deposits, Alto Ligonha, Portuguese East Africa. Hutchinson R. W., Claus R. J.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 8, 757—780 (англ.)

Пегматитовые тела встречаются среди метаморфич. сланцев и гранитных пород. В первых пегматиты содержат колумбит, берилл, лепидолит, самородный висмут и слюду, во вторых — только магнетит. Редкометальные пегматиты имеют зональное строение, причем отдельные зоны хорошо картируются по минералогич. составу и структуре. Зоны, обогащенные бериллом и колумбитом, занимают наиболее верхние структурные части пегматитовых тел. По содержанию Li-минералов в пегматитах намечается региональная зональность, которая обусловлена в основном дифференциацией и кристаллизацией пегматитового расплава. Процессы замещения развиты слабо и проявляются в виде контактовых (краевых) и лепидолито-альбитовых зон. Пегматиты этой области очень сходны с пегматитами севера США и Канады. В. Кудряшова

46287. **Гидрогеологические условия гидротермальных процессов. Овчинников А. М.,** Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1957, **32**, № 5, 126—142

Некоторые рудные месторождения образованы в результате гидротермальных процессов, протекавших в сложных гидрогеологич. условиях. Наиболее благоприятные условия создаются при внедрении интрузивных масс в водонапорные системы, заключающие воды различного состава (хлоридные, сульфатные, гидрокарбонатные), часто обогащенные микроэлемен-

тами. Месторождения приурочены к древним очагам разгрузки напорных гидротерм, которые представляют собой восходящие газовые, насыщенные CO_2 ионно-молекулярные р-ры. В настоящее время этим водам соответствуют высокотемпературные углекислые воды, содержащие As и редкие элементы (B, Li и др.). Большую роль в образовании залежей сульфидных руд играют H_2S-воды. Такие воды (с содержанием $\Sigma H_2S > 120$ *мг/л*) образуются в результате микробиологич. восстановления сульфатов на участках скопления битумов. В. Зверев

46288. Некоторые представления относительно порядка выделения ряда рудных минералов. Мак-Кинстри, Кеннеди (Some suggestions concerning the sequence of certain ore minerals. McKinstry H. E., Kennedy G. C.), Econ. Geol., 1957, **52**, № 4, 379—390 (англ.)

На примерах последовательности выделения сульфидов в различных месторождениях авторы разбирают фазовые диаграммы рудных минералов в системах Cu — Fe — S, Fe — O — S, Cu — As — S, Pb — As — S и Pb — Sb — S. Из рассмотрения их видно, что хим. потенциал S в жидкой фазе значительно выше, чем в выкристаллизовавшейся твердой фазе. Остаточные минерализационные р-ры все более обогащаются S, Sb и As. Этим фактором и определяется последовательность выделения рудных минералов в определенной точке жилы. В. Кудряшова

46289. Структуры срастания сфалерита и халькопирита в югославских месторождениях. Янкович (Verwachsungsstrukturen zwischen Zinkblende und Kupferkies auf jugoslavischen Lagerstätten. Janković Slobodan), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, **90**, № 2, 241—252 (нем.)

В Pb-Zn-месторождениях, связанных с триасовыми порфиритами и кератофирами, отмечен следующий минер. парагенезис: пирит, сфалерит, галенит, халькопирит, станнин, пирротин, марказит, арсенопирит, висмутин и сульфосоли. Ориентированные срастания сфалерита и халькопирита объясняются близостью атомных радиусов и сходством распределения атомов в кристаллич. решетке. По происхождению различаются структуры распада, вытеснения, метаморфич. и колл. В. Юдина

46290. Аспагашское месторождение хризотил-асбеста. Петров В. П., Соколова Л. А., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд., петрогр. минералогии и геохимии АН СССР, 1957, вып. 17, 85—106

Рассмотрены основные черты геологич. строения и тектоники района месторождения (юж. часть Минусинской котловины). Приводится количественно-минералогич. состав магматич. пород, хим. состав доломитов и спессартита, секущего доломиты. Результаты хим. анализа асбеста (в %): SiO_2 40,17, TiO_2 0,00, Al_2O_3 1,93, Fe_2O_3 0,27, FeO 0,45, MnO 0,09, CaO 0,97, MgO 40,97, K_2O 0,06, Na_2O 0,13, H_2O+ 13,15, H_2O- 1,34, CO_2 0,70, сумма 100,23. Сделан вывод, что месторождение связано с воздействием на кембрийские доломиты спессартитовых жил, рассекающих месторождение во всех направлениях, но преимущественно имеющих пластовое простирание. При этом жилы явились сами источником термальных р-ров и SiO_2 в процессе или активизировали горную влажность района. Гидротермальные р-ры производили автометаморфич. изменение спессартитовых жил (кальцитизация, серицитизация и др.). Наиболее интенсивное изменение доломитов происходило вдоль разломов и плоскостей напластования. В 1-ю стадию образовались за счет доломитов кальцитовые мраморы, а затем 2 типа офиокальцита (с реликтовым и вторичным кальцитом) и офит (благородный серпентинит). Последние 3 породы асбестоносны. Р. Хмельницкий

46291. Метаморфические породы около Барабхума и Бундуана, Южный Манбхом. Бос (The metamorphic rocks around Barabhum and Bunduan, South Manbhum. Bose Rabindra Nath), Quart. J. Geol., Mining and Metallurg. Soc. India, 1957, **29**, № 1, 19—37 (англ.)

Район сложен метаморфич. сланцами на юге и гранитными гнейсами на севере. Приведено петрографич. описание всех пород с кристаллооптич. характеристиками породообразующих минералов. Метаморфич. история сланцев восстанавливается по присутствию характерных минералов: хлорита, биотита, граната и кианита. Основные метаморфич. породы среди сланцев представлены эпидиоритами; среди гнейсов они несут реликтовые признаки изверженного происхождения (образовались из пород пикритового состава). Граниты в последнюю стадию метаморфизма превратились в гранулитовые гнейсы. Приведено 3 хим. анализа метаморфич. пород. В. Кудряшова

46292. Метаморфизм и потеря объема в карбонатных породах близ Джонсон-Кемп, графство Кочиз, Аризона. Купер (Metamorphism and volume losses in carbonate rocks near Johnson Camp, Cochise County, Arizona. Cooper John R.), Bull. Geol. Soc. America, 1957, **68**, № 5, 577—610 (англ.)

Контактово-метаморфизованные карбонатные породы вблизи штоков кварцевых моноцитов характеризуются определенной зональностью по мере приближения к штоку: 1) хлорит (местами тальк), 2) тремолит, 3) форстерит и диопсид, 4) гранат с редким волластонитом и идокраз. Минералогич. и структурные изменения указывают на образование силикатных минералов путем последовательных р-ций между первичным в-вом осадочных пород с ничтожным кол-вом добавочного материала из внешнего источника, но со значительным перемещением материала между слоями. Обычно силикатные минералы не образуются в чистых карбонатных породах. Минералы внешних трех зон возникают в большинстве случаев только в загрязненных доломитах, минералы четвертой зоны — в загрязненных известняках. Хим. р-ции, при которых формируются более уплотненные минералы с одновременным выделением CO_2, приводят к уменьшению объёма породы. Это подтверждается стратиграфич. замерами, показывающими, что силикатные фации почти на 30% менее мощные, чем несиликатные. Структурные черты, возникающие при уменьшении объема, скрываются в дальнейшем при перекристаллизации. Миграция отдельных элементов иллюстрируется многочисленными хим. и спектральными анализами и соответствующими пересчетами. В. К.

46293. Система $FeO—CO_2—H_2O$ и выводы о парагенезе сидеритов и фосфоритов. Казаков А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И., Тр. Ин-та геол. наук. АН СССР, 1957, вып. 152, 59—71

В воде, содержащей CO_2 в различных конц-иях, растворяли окристаллизованный природный сидерит, железную (фортепьянную) проволоку, синтетич. аморфные $FeCO_3$ и $Fe(OH)_2$, синтетич. сидерит в форме сферолитов и путем дегазации получали кристаллич. $FeCO_3$ из р-ра $Fe(HCO_3)_2$. При нормальном приближении системы $FeO—CO_2—H_2O$ к состоянию равновесия в среднем pH составляет 6,2, но не более 7,0, Eh от +122,8 до +240 *мв*. При кристаллизации сидерита в условиях, близких к природным, Eh системы резко снижается и становится отрицательным, не превышая —10 *мв*; свободный O_2 отсутствует. Для системы $CaO—P_2O_5—HF—H_2O$ pH $\sim$ 8—8,5, Eh + 400 *мв*, свободный O_2 присутствует. Сидериты образуются и становятся устойчивыми в кислой среде, фосфориты — в щелочной. Сидеритообразование в фосфоритных месторождениях — вторичный процесс в фазе диаге-

неза осадка, в связи с возникновением в осадке восстановительных очагов (за счет биохим. разложения захороненного органич. в-ва); обычно он сопровождается переходом в колл. состояние ранее образовавшихся в щел. среде фосфоритов. Несингенетичность сидерита и фосфата и их парагенезис иллюстрируются описанием осадков вост. склона Урала в р-не ст. Марсята. Т. Ионас

46294. О **месторождениях стильпномелана и щелочного амфибола — новообразований альпийского метаморфизма северошвейцарских осадочных отложений в восточной части Аарского массива (восток Центральной Швейцарии. Нигли, Брюкнер, Егер** (Über Vorkommen von Stilpnomelan und Alkali-Amphibol als Neubildungen der alpidischen Metamorphose in nordhelvetischen Sedimenten am Ostende des Aarmassivs (östliche Zentralschweiz). Niggli Ernst, Brückner Werner, Jäger Emilie), Eclogae geol. helv., 1956, **49**, № 2, 469—480 (нем.; рез. англ.)

Кратко описаны месторождения стильпномелана, обнаруженные в вост. части Аарского массива: 1) автохтонные осадочные образования — в виде многочисленных коричневых листочков до 0,07 *мм*, с синим. щел. амфиболом (родуситом), кальцитом (основная масса), кварцем, фосфоритом и зеленым биотитом; 2) автохтонные осадочные образования — вокруг и внутри железистых оолитов в виде пучков коричневых листочков размером до 0,26 *мм*, с зеленым биотитом; 3) в меловых отложениях — в виде тонких коричневых листочков в основной массе темно-коричневых зерен глауконитового облика; 4) в меловых и эоценовых отложениях — в виде очень тонких листочков в базальтовом конгломерате. Стильпномелан и родусит в этих месторождениях образовались в верхней эпизоне альпийского регионального метаморфизма. Произведены кристаллооптич. измерения этих минералов, получены рентгенограммы и термич. кривые. Результаты хим. анализа стильпномелана (в %): SiO_2 38,24, Al_2O_3 3,91, Fe_2O_3 13,21, FeO 5,05, MgO 2,74, CaO 17,52, Na_2O 0,28, K_2O 2.79, MnO сл., TiO_2 0,23, P_2O_5 0,40, H_2O^- 0,31, п. п. п. 15,08, сумма 99,76. Кристаллохим. ф-ла: $[Si_8O_{20} | (O, OH)_{10} | (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg, Mn, Ti, Al)_{7-7^1/_2}$ $(Na, K, Ca)_{0,4-0,6}$. Л. Афанасьева

46295. Статистическое изучение тяжелых минералов в песках Саут-Ривер, графство Огасто, Вирджиния. Кэрролл (A statistical study of heavy minerals in sands of the South River, Augusta County, Virginia. Carroll Dorothy), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 4, 387—404 (англ.)

46296. Гипсы из Сассателло и Пьеве-ди-Джессо (Валлата-дель-Сантерно). Томба (I gessi saccaroidi di Sassatello e di Pieve di Gesso (Vallata del Santerno). Tomba Anna Maria), Rend. Soc. mineral. ital., 1957, **13**, 373—389 (итал.)

Анализы хим. и микроскопич. шести типов гипса из трех месторождений показали, что они отличаются только различным содержанием CO_2 (от следов до 6,62%), более или менее розовой окраской в зависимости от включений окислов Fe, содержанием MnO (макс. 1,71%). Минералогич. соединения во всех образцах одинаковы: кроме окислов Fe, гипс, кальцит, кварц, глинистые минералы, иногда хлориты, биотиты, мусковиты. Исследование кристаллов показало также большое сходство. Н. Халатова

46297. Полезные минералы-спутники в золотоносных и оловоносных россыпях Северо-Востока СССР. Пап А. М., Алявдина Е. С., Тр. Всес. магаданск. н.-и. ин-та-1 М-ва цветн. металлургии СССР, 1957, вып. 24, 1—16

По данным многочисленных шлиховых анализов, описаны: касситерит, деревянистое олово, шеелит, ильменит, золотоносный пирит (по единичному определению — $9,64 \cdot 10^{-2}$% Au), гранат, магнетит. Изложены дальнейшие задачи изучения этих минералов в россыпях Северо-Востока. Г. Воробьев

46298. Природа и происхождение аргентинских лёссов. Теруджи (The nature and origin of Argentine loess. Teruggi Mario E.), J. Sediment. Petrol., 1957, 27, № 3, 322—332 (англ.)

Приведены результаты механич. изучения 50 обр. лёссов из сев. части Аргентины. Пределы хим. состава 9 обр. по литературным и эксперим. данным (в %): SiO_2 59,86—71,7, Al_2O_3 12,0—17,72, TiO_2 (5 обр.) 0,65—1,1, Fe_2O_3 3,11—6,7, CaO 1,65—3,46, MgO 1,0—1,90, K_2O (6 обр.) 1,56—2,31, Na_2O (6 обр.) 1,40—3,1, $K_2O + Na_2O$ (3 обр.) 3,68—5,79, п. п. п. 3,22—4,67, $H_2O^{120°}$ 0,5—8,35. В состав песчанистой фракции входят плагиоклаз, кварц, вулканич. стекло, измененные полевые шпаты, частицы вулканич. пород; в переменных кол-вах встречаются минералы Fe, амфиболы и пироксены. Иловатая фракция состоит из обломков вулканич. стекла и монтмориллонита, причем кол-ва последнего возрастают в более ее мелких частях; в меньших кол-вах встречаются кварц, плагиоклаз, ортоклаз. Глинистая фракция по данным рентгенографич. анализа состоит в основном из монтмориллонита; имеются также кварц, полевой шпат, иллит, хлорит, каолинит. Содержание кальцита изменяется от 0 до 8%. Изобилие плагиоклазов, недостаток кварца, значительные кол-ва обломков вулканич. пород и стекол указывает на вулкано-пирокластич. происхождение лёссов. Весь материал переносился сильными зап. и ю.-з. ветрами из Патагонии и Кордильер. Г. Волков

46299. К изучению глин и каолинов Египта. Бакр (Beitrag zur Kenntnis ägyptischer Tone und Kaoline. Bakr M. F.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, **34**, № 6, 190—196 (нем.)

Крупнейшие месторождения, расположенные в районе Ассуана и на Синайском п-ве, имеют меловой и эоценовый возраст. По происхождению часть глин относится к осадочным, а часть — к остаточным. Материнскими породами являются граниты и пегматиты. Хим. состав глин и каолинов (по анализам 8 образцов, в %): SiO_2 33,0—78,6, Al_2O_3 9,5—36,0, TiO_2 0,1—0,9, Fe_2O_3 1,0—8,1, MgO 0,1—3,3, CaO 0,3—17,5, K_2O 1,0—2,0, Na_2O 0,6—2,3, п. п. п. 4,3—20,0. Модальный состав (в %): глинистое в-во 30—89, полевой шпат 6,5–15 кварц 4,5—60,0. Приводятся результаты физ. испытаний, а также термич., рентгеноструктурных и электронномикроскопич. анализов. В. Юдина

46300. Термические реакции и контроль фазовых изменений каолинита. Чжан Юань-лун (The thermal reactions and the control of phase changes of kaolinite. Chang Yuan-lung), Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, **6**, № 3, 543—567 (англ.)

С применением новой техники дегидратации и катализаторов исследован спорный вопрос о природе экзотермич. пика в районе 950—1050° при нагревании каолиновых минералов и в свете этого сделана попытка интерпретировать термограммы в целом. Только γ-Al_2O_3 и аморфный SiO_2 были обнаружены в районе первого экзотермич. пика на кривых дифференциального термич. анализа как для каолинита, так и для галлуазита из различных месторождений Китая. Примеси слюды не влияют на последовательность фазовых изменений названных минералов. Если они нагреваются и дегидратируются в вакууме и продукт подвергается термич. анализу, то экзотермич. эффект при 980—1050° усиливается по крайней мере в 2 раза и отодвигается на 5—20°. Известно, что при добавлении 2% B_2O_3 к каолиниту в районе главного экзотермич. пика фиксируется муллит вместо γ-Al_2O_3; оказывается, что в случае галлуазита муллит появляется в

добавление к γ-Al_2O_3. Широта экзотермич. пика в 2 раза увеличивается в случае каолинита; такого эффекта нет в случае галлуазита. При добавлении B_2O_3 в обоих случаях пик несколько сдвигается в сторону более низких т-р. Расширение и сдвиг пика определенно обусловлены кристаллизацией муллита. Установлено, что экзотермич. пик на кривой хлорита и серпентинита, связанный с кристаллизацией оливина, сильно интенсифицируется, если исходные минералы дегидратированы в вакууме. Предположительно объяснены влияние катализатора, стимулирующего образование муллита, влияние Si-O-слоя на задержку кристаллизации γ-Al_2O_3 и эффект предварительной дегидратации в вакууме исходных материалов. Ю. Т.

46301. Типы месторождений глин и каолинов Малой Азии. Бахман (Typen kleinasiatischer Ton- und Kaolinvorkommen. Bachmann H. G.), Radex Rundschau, 1956, № 7, 334—348 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны 5 месторождений глин (Г) и каолинов (К), представляющих все характерные для Турции типы: 1) эндогенные первичные К; 2) эндогенные вторично переотложенные К; 3) экзогенные, чисто вторичные Г, состоящие из каолинита, огнеупорной Г, мусковита и иллита; 4) экзогенные вторичные монтмориллонитовые Г; 5) первичные слюдистые Г гидротермального происхождения. Материнскими породами являются различные кислые и средние вулканич. породы и туфы третичного возраста. Хим. состав К (7 обр. в %): SiO_2 47,63—91,98, $Al_2O_3 + TiO_2$ 2,99—36,15, Fe_2O_3 0,25—1,22, CaO 0,53—1,33, MgO 0,51—2,56, K_2O следы — 0,24, $H_2O\pm$ 2,60—13,06. Монтмориллонитовая глина (в %): SiO_2 (свободн.) следы, SiO_2 (связан.) 54,70, Al_2O_3 17,70, Fe_2O_3 3,80, CaO 0,50, MgO 7,96, TiO_2 следы, K_2O 1,40, Na_2O 6,46, H_2O+ 7,20, нерастворимый остаток 0,28. Приведены также хим. анализы Fe-содержащей Г и алунита, а также микроскопич. и рентгенометрич. анализы Г. В. Юдина

46302. Лёссы и эоловые отложения во Франции. Кайе (Les loess et limons éoliens de France. Cailleux André. Bull. Serv. carte géol. France, 1953 (1954), 51, № 240, 24 p., carte) (франц.)

46303. Микробиологическое и химическое определение меди и цинка в почве. Хираи, Каи (Microbiological and chemical determination of copper and zinc in soil. Hirai Keizo, Kai Hideaki), Soil and Plant Food, 1957, 2, № 4, 211—214 (англ.)

Для определения малых кол-в тяжелых металлов в почвах Штейнбергом были предложены чувствительные микробиологич. р-ции с *Aspergillus niger*. Размеры колоний микробов в медной или цинковой среде рассматриваются как функция кол-в этих металлов. Кроме того, кол-ва этих элементов подтверждаются: для Cu — окраской спор, для Zn — весом сухих мицеллий. Приводятся результаты определения Cu и Zn в почвах микробиологич. и хим. (дитизоновым) способами. Точность микробиологич. определения Cu по сравнению с хим. выше в 1,5—2,0 раза, Zn — в 2 раза. Г. Волков

46304. Наглядная теория выщелачивания. Гарднер, Брукс (A descriptive theory of leaching. Gordner W. R., Brooks R. H.), Soil. Sci., 1957, 83, № 4, 295—304 (англ.)

Проведено теоретич. и эксперим. исследование процесса выщелачивания растворимых солей из почв. Выведены ур-ния, характеризующие процесс выщелачивания. Получено удовлетворительное согласие теории с эксперим. данными. И. Задорожный

46305. Идентификация глинистых минералов в поверхностных горизонтах четырех почв штата Кентукки. Диксон, Си (Identification of clay minerals in the surface horizons of four Kentucky soils. Dixon J. B., Seay W. A.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, 21, № 6, 603—607 (англ.)

46306. О формах железа в верховодке почв дерново-подзолистой зоны. Кауричев И. С., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 31, 219—223

Для изучения форм Fe в верховодке почв производились периодич. наблюдения в двух пунктах: под лесом в дерново-подзолистых глеевых почвах и в пойме реки на перегнойно-торфяных глеевых почвах. В верховодке постоянно наблюдалось наличие Fe^{2+}, содержание его в торфянистых почвах достигало ~ 90 *мг/л*. Произведены эксперим. исследования на искусственно полученных р-рах, содержащих значительное кол-во растворимых связанных форм Fe, с целью выяснения природы железоорганич соединений. В результате диализа р-ров, полученных под влиянием водорастворимых продуктов разложения листвы и хвои деревьев на суглинок, обнаружены железоорганич. соединения комплексного характера. Т. Попова

46307. Мобилизация железа подзолистых почв при помощи водной вытяжки из листьев. Шницер (Mobilization of iron in podzol soils by aqueous leaf extracts. Schnitzer M.), Chemistry and Industry, 1957, № 49, 1594—1595 (англ.)

Железо, переходящее при воздействии вытяжки из растительных остатков в мобильное состояние, не обязательно находится в виде истинного р-ра, а может быть также в виде колл. суспензии. Железо необязательно восстанавливается до двухвалентного состояния, но при значениях pH, характерных для почв, может мобилизоваться приготовленными в лаборатории и природными вытяжками и в форме окисного соединения. Карбоксильные к-ты и фенолы, по исследованиям ряда авторов, входят в состав водн. вытяжек из листьев березы, клена, тополя и др. в столь малых кол-вах, что не могут играть значительной роли в образовании подзолистых почв. Причиной удержания Fe в р-рах экстрактов из листьев и из почв горизонта A при возрастании pH может быть большая диссоциация таких активных групп, как гидроксильные и карбоксильные. Внутрикомплексные и другие виды комплексных соединений Fe с органич. в-вом могут быть с достоверностью установлены лишь для хорошо изученных хим. структур. Т. Попова

46308. Азот в почвах Воронежской области. Тихова Е. П., Трощая В. Н., Бюл. О-ва естествоиспыт. при Воронежск. ун-те, 1956, 10, 117—124

Содержание общего N в разных почвах Воронежской области неодинаково (63—584 *мг* на 100 *г* почвы). Чем больше гумуса, тем больше азота. Гидролизуемый N составляет небольшую часть общего N. Поглощенный NH_4^+ содержится в кол-ве 1,3—13,5 *мг* на 100 *г* почвы. Кол-во нитратов неодинаково: наибольшее — в черноземе, наименьшее — в лесной почве. С углублением по профилю роль нитратов падает параллельно изменению содержания общего N. Все подвижные формы N во времени изменяются, при этом наблюдается обратная зависимость между гидролизуемым N, нитратами, с одной стороны, и аммиачной и нитритной формами — с другой. М. Янишина

46309. Изучение почв рисовых полей. Часть 1. Морфологические и аналитические характеристики суглинков Хайнудзука. Канно, Токудомэ, Хондзё, Аримура (Pedological studies of paddy soils in Kyushu. Part 1. Morphological and analytical characteristics of Hainuzuka clay loam. Kanno Ichiro, Tokudome Shoichi, Honjo Yoshio, Arimura Shizuoki), Кюсю ногё сикэндзё ихо, Bull. Kyushu Agric. Expt Stat., 1956, 4, № 1, 65—76 (англ.)

46310. **Некоторые типы сахаров и связанные с ними углеводы, обнаруженные в почвах Делавэра. Линч, Олни, Райт** (Some sugars and related carbohydrates found in Delaware soils. Lynch D. L., Olney H. O., Wright L. M.), J. Sci. Food and Agric., 1958, 9, № 1, 56—60 (англ.)

Приводятся данные по определению сахаров в вытяжках различных почв: суглинка, суглинка люцернового поля, супеси культурного поля и супеси под лесом. Описан метод аналитич. работ. Кол-во и состав углеводов в вытяжках зависят от состава органич. в-ва самих почв. Общее кол-во углеводов выше в вытяжках из супесей (0,102—0,116 *мг* на 100 *г* почвы), чем в вытяжках из суглинков (0,078—0,092 *мг* на 100 *г* почвы). В то же время в вытяжках культивированных почв кол-во углеводов выше. Приводятся результаты колич. определения различных типов сахаров в вытяжках. Г. Волков

46311. **Химическое изучение подзолистого иллювиального горизонта. I. Экстракция органического материала комплексообразующими агентами. II. Использование ацетилацетона как экстрагента транслоцированного органического материала. Мартин, Рив** (Chemical studies on podzolic illuvial horizons. I. The extraction of organic matter by organic chelating agents. II. The use of acetylacetone as extractant of translocated organic matter. Martin A. E. Reeve R.), J. Soil. Sci., 1957, 8, № 2, 268—278; 279—286 (англ.)

46312. **Современное состояние вопроса о происхождении нефти. Стадников Г. Л.,** Тр. Ин-та нефти. АН СССР, 1957, 10, 16—37

На основании критич. рассмотрения литературных данных, ранних работ и некоторых экспериментов выдвинута гипотеза образования нефти в результате напряженной жизнедеятельности анаэробов. Условием для этого является скопление растительного материала непосредственно на дне глубокого водоема без предшествующего изменения в болоте, т. е. при полном или почти полном сохранении в нем углеводов, служащих питательным субстратом для анаэробов. Геосинклинали, в которых образовалась нефть, отличаются еще большей глубиной, чем те, в которых происходило образование каменных углей. Трансгрессия и регрессия моря происходили очень медленно. Это обусловливало достаточно длинный промежуток времени, необходимый для нефтеобразования. Скопление растительного материала в такой геосинклинали могло происходить автохтонным или аллохтонным путем. В первом случае материал в виде жиров доставляли альги, во втором — растительный материал приносился с суши; более часто накопление происходило обоими путями. Принос растительного материала с суши продолжался сравнительно недолго; пресноводные потоки встречали на своем пути мелководные болота с густыми зарослями, быстро смывали их в геосинклиналь и начинали приносить кластич. материал, который покрывал образовавшиеся раньше скопления остатков растений, что приводило к образованию осадочных пород над исходным материалом для первого нефтяного пласта. После первой далеко не полной регрессии начиналась новая трансгрессия и новый снос растительных скоплений в геосинклиналь, что приводило к созданию второй обстановки для образования следующего нефтяного пласта. Указаны пути проверки гипотезы в природе и в лаборатории. Р. Х.

46313. **Новые данные по геологии и нефтеносности Покровского месторождения. Аширов К. Б.,** Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 156—172

На основании данных, полученных при разработке Покровского месторождения (Куйбышевское Поволжье) с 1953 г., описаны тектоника, стратиграфия и геологич. история района. Сделан предварительный вывод, что нефть мигрировала в структуру месторождения с запада — сначала в пределах нефтесборной площади как внутрипластовая, а далее — по нарушенному зап. крылу снизу вверх. Нефтематеринскими могут быть отложения верхнего девона, в частности верхи франского яруса и частично отложения фаменского яруса. Р. Хмельницкий

46314. **Геологическое строение межгорной депрессии Грузии и перспективы ее нефтеносности. Булейшвили Д. А.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. III, 293—351

На основании результатов опорного бурения, проведенного за период 1947—1955 гг., рассматриваются основные черты геологич. строения региона, комплекс пород от докембрия и палеозоя до постплиоценовых включительно, фациально-литологич. и тектонич. особенности. Ни одна из пробуренных скважин не дала положительных результатов с точки зрения нефтегазоносности, однако автор считает, что в отложениях сармата в Гаре Кахетии могут существовать залежи нефти и газа. Р. Хмельницкий

46315. **Перспективы нефте-газоносности Днепровско-Донецкой впадины. Лапкин И. Ю., Стерлин Б. П.,** Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. III, 148—161

На основании данных, полученных при бурении разведочных и промышленных скважин, описано геологич. строение впадины и сопредельных районов. Охарактеризованы продуктивные горизонты, их стратиграфия и дебиты скважин. Приведен хим. состав газа из четырех скважин газоносной зоны. Сделан вывод, что в пределах Днепровско-Донецкого грабена стратиграфич. интервал с достоверно установленными нефте-газопроявлениями промышленного и непромышленного характера охватывает значительной мощности толщу (более 5000 *м*) осадочных образований от девона до сеномана включительно. Благоприятные для нефтеобразования условия, по-видимому, существовали в отдельные этапы палеозойской и частично юрской истории Днепровско-Донецкого грабена. Указаны направления дальнейших поисков нефти и газа в исследуемом регионе. Р. Хмельницкий

46316. **Исследование изменения плотности пластовых нефтей Среднего Поволжья от глубины их залегания и геологического возраста вмещающих пород. Черченко Г. В.,** Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-та «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 251—269

Исследованы плотности (П) пластовых нефтей 36 залежей. Полученные величины колеблятся в пределах 0,715—0,887 *г/см*^{3}. В результате приведения этих величин к давл. 150 *ат* и т-ре 20°, наиболее легкой оказалась девонская нефть Зольненского месторождения, полученная из второго продуктивного пласта пашийских отложений (0,743), а наиболее тяжелой — якушинская нефть из отложений угленосной свиты (0,891). Осредненные величины П для разных систем равны: пермская 0,805, каменноугольная 0,815, девонская 0,786. Сделан вывод, что растворенные в нефтях газы влияют на изменение П значительно больше, чем бензиновые и керосиновые фракции, сера, смолы и асфальтены. Для Среднего Поволжья отсутствует закономерность изменения значений П нефтей по стратиграфич. разрезу палеозоя, а также в зависимости от возраста продуктивных пластов. Выводы, сделанные ранее многими авторами о закономерностях изменения свойств нефтей от пласта к пласту в пределах одного месторождения по результатам определения П проб, разгазированных при атмосферном давлении, в ряде случаев нельзя считать достаточно обоснованными. Р. Хмельницкий

46317. О генетических типах нефтей и условиях формирования нефтяных месторождений северо-восточной части Сахалина. Разумов Н. В., Соловьев А. В., Сообщ. Сахалинск. комплексн. н.-и. ин-та АН СССР, 1957, вып. 5, 61—71

Приведены хим. состав и свойства нефтей сев. группы месторождений с.-в. Сахалина (Оха, Эхаби и др.). Сравнение этих данных с характеристиками нефтей месторождений центральной группы и анализ геологич. строения приводят к выводу, что исследованные нефти могут быть объединены генетически. Предполагается вторичное залегание этих нефтей при значительной роли процессов боковой миграции с востока и ю.-в., очевидно, из области Пильтун-Чайвинской депрессионной зоны. Р. Хмельницкий

46318. К вопросу о поисках месторождений нефти и газа в третичных отложениях некоторых районов Северной Киргизии. Кнауф В. И., Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, вып. 9, 215—218

На основании литературных данных проведен анализ геологич. строения ряда межгорных впадин Северной Киргизии. Сделан вывод о необходимости проведения поисков месторождений нефти и газа в вост. части Иссык-Кульской впадины. Р. Хмельницкий

46319. Развитие теории формирования залежей нефти и газа. Федоров С. Ф., Вестн. АН СССР, 1957, № 11, 83—88

Обзор литературы по вопросу формирования нефтяных и газовых залежей. Для решения этого вопроса ставятся следующие задачи: 1) определение направления движения подземных вод в платформенных условиях и в предгорных прогибах (особенно в районах Урало-Поволжья и депрессии Северного Кавказа); 2) дальнейшая разработка теории ретроградной конденсации применительно к проблеме формирования залежей нефти и газа; 3) доработка теории дифференциального траппирования; 4) определение абс. возраста нефтей по данным изотопных анализов. Библ. 13 назв. А. Фихман

46320. Анализы природного и промышленного газа, выделяющегося из колодцев Лака. Бине, Фабр, Шеньо (Analyses du gaz naturel et du gaz commercial en provenance des puits de Lacq. Binet Léon, Fabre René, Chaigneau Marcel), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1857—1859 (франц.)

При обычном анализе природного газа, выделяющегося из колодцев Лака, тиолы поглощались совместно с H_2S. Для раздельного определения использована их способность соединяться с 2,4-динитрохлорбензеном. Тиолы были предварительно отделены растворением в абс. спирте, затем добавлены р-р NaOH и 2 *г* 2,4-динитрохлорбензена, растворенного в 10 *мл* спирта. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане 15 мин. и охлаждалась на льду. Выделялся кристаллич. осадок тиоэфиров $R—S—C_6H_3(NO_2)_2$, который взвешивался на стеклянном фильтре. Результаты выражены в виде содержания тиоэфиров с мол. весом, средним между $R—CH_3$ и $R—C_2H_5$. Средний состав природного газа (в %): CH_4 69,54, этан 3,10, пропан 1,05, бутан 0,5, углеводороды C_5 и C_{5+x} 0,48, H_2S 15,12, CO_2 10,0, тиолы 0,018, N_2 0,18. Промышленный газ, получающийся после удаления H_2S, тиолов, CO_2 и частично углеводородов, имеет состав: метан 92,98, этан 3,18, пропан 1,13, N_2 2,71. В. Красинцева

46321. Общее содержание минеральных веществ, кислотности, соединений серы и азота в дожде и снеге Кентвилла, Новая Шотландия. Герман, Горем (Total mineral material, acidity, sulphur and nitrogen in rain and snow at Kentville, Nova Scotia. Herman F. A., Gorham E.), Tellus, 1957, 9, № 2, 180—183 (англ.)

Приведены результаты определений общего кол-ва золы, S, pH, аммонийного и нитратного N в 23 пробах осадков дождя и снега, собранных в период с июня 1952 г. по май 1954 г. преимущественно в с.-х. районах. В осадках, выпадающих в течение года в виде дождя, найдено (в *кг/га*): общего кол-ва минер. золы 95; S 9,1; NH_4+ 2,8; NO_3+ 1,1. Среднее значение pH 5,7. Пробы снега имели значительно более низкое содержание золы, S и N, чем пробы дождя, собранные в те же месяцы, что указывает на меньшую эффективность захвата в-в из атмосферы снегом по сравнению с дождем. О. Шишкина

46322. О применении «правила рычага» при обработке анализов природных вод. Дуров С. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 12, 2824—2828

На примере приложения «правила рычага» к диаграмме ионносолевого состава шахтных вод Донбасса, показано распределение состава вод на отдельные составляющие: HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, с соответственным соотношением катионов. Анализ полученных данных приводит к выводу, что во многих случаях развитие карстового процесса обязано действию H_2SO_4 как продукта окисления сульфидов, а не H_2CO_3. Этот вывод можно с известной вероятностью распространить на всю Русскую платформу. Т. Попова

46323. Образование сульфат-ионов при окислении коллоидных сульфидов тяжелых металлов в водных растворах. Дробашева Т. И., Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 44/58, 225—246

Поставлены опыты исследования процесса окисления колл. сульфидов Fe, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ag и других тяжелых металлов. Сульфиды получены лабор. путем. Конц-ия в опытах составляла 0,25 *г-экв* в 250 *мл* дистил. воды. В качестве окислителя применялся газообразный O_2, который пропускался в сосуд с гелем сульфида ежедневно в течение 30 мин. Продолжительность опыта составляла 9 суток при 15—21°. Полученные конц-ии иона SO_4^{2-} различны для различных сульфидов; наибольшее содержание SO_4^{2-} отмечено при окислении FeS (4,3 *г/л*). При окислении сульфидов образуются также промежуточные формы окисления: ионы SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$. Поставленные опыты подтверждают возможность получения высоких конц-ий ионов SO_4^{2-} в природных водах путем окисления колл. сульфидов. Производились также опыты окисления в водн. р-ре образцов осадочных пород, содержащих гидротроиллит (2 образца старичных суглинков, взятых в районе строительства Сталинградской ГЭС). Навеска суглинка ~ 30 *г* замешивалась с 500 *мл* дистил. воды, куда ежедневно в течение 20 мин. пропускался O_2. Опыты велись в водн. термостате при 35° в течение 7 суток. Во время опытов наблюдался рост содержания SO_4^{2-} до 158,0 и 178,6 *мг/л* и параллельное снижение pH до 4,74 и 4,63. В дальнейшем pH вновь повышается, по-видимому, вследствие нейтр-ции образующейся свободной H_2SO_4 карбонатами. В. Красинцева

46324. Роль микроорганизмов в образовании отложений серы в сероводородных источниках Сергиевских минеральных вод. Иванов М. В., Микробиология, 1957, 26, № 3, 338—345 (рез. англ.)

Работа проводилась с целью определения интенсивности биологич. и хим. окисления H_2S-вод. В опытах применялся меченый Na_2S^{35}, приготовленный из $Na_2S^{35}O_4$ биологич. путем по методике, разработанной автором. Участие микроорганизмов в процессе отложения серы было доказано прямыми опытами в условиях, приближающихся к природным. Наибольшая роль в биогенном образовании S на Сергиевских минер. водах принадлежит тионово-кислым бактериям типа *Thiobacillus tluoparus*. В. Красинцева

46325. Физико-химическая характеристика термальных вод г. Тбилиси. Мзареулишвили М. В.,

Сакартвелос политекникури институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6, (54), 145—155 (рез. груз.)

При изучении физ.-хим. свойств термальных вод установлено, что их т-ра 28,0—43,5°; pH 7,4—9,2; общая минерализация (М) колеблется в пределах 0,3—4,5 *г/л*; микроэлементы (*мг/л*): Br 0,1—12,0; J 0,01—9,0; в скважине № 5 HBO_4 достигает 80,0. Изучение процессов осадковыделения в некоторых самоизливающихся скважинах показало, что осадок состоит в основном из $CaCO_3$, который выделяется в результате смешения хлорнатриевых вод, идущих с больших глубин, с водами более низкой т-ры и М; в результате смешения меняется pH, нарушается гидрокарбонатное равновесие и уменьшается т-ра, что ведет к выпадению $CaCO_3$ в осадок. Л. Флерова

46326. **Источник С. Мария в Валь Фучина.**— (Fonte S. Maria in Val Fucina (Sanseverino M.).—), Chimica, 1957, 33, № 11, 439—440 (итал.)

Источник выбивается на высоте 850 *м* над уровнем моря. Т-ра воды 12° при т-ре воздуха 21°; pH 7,6. Радиоактивность 6,11 *ммкюри/л*. Растворенные газы (*см³/л*): свободной CO_2 21,30, O_2 7,40, N и редкие газы 15,40. Хим. состав (*г/л*): K 0,00131, Na 0,00223, Mg 0,00124, Ca 0,06110, Al 0,00023, Fe 0,00000, Cl 0.01415, F 0.00006, SO_4 0,00567, HCO_3 0,17020, H_2SiO_3 0,00854. Нерастворимый остаток при 180° 0,1796. Н. Халатов

46327. **Происхождение минеральных источников Франтишкови Лазни с геологической точки зрения.** Шантручек (Původ mineralisace pramenů Františkových Lázní s hlediska geologického. Šantrůček Pravoslav), Věst. Ústred. ústavu geol., 1957, 32, № 5, 344—353 (чешск.; рез. нем)

На основании геологич., петрографич. и минералогич. данных автор приходит к выводу, что формирование хим. состава вод источников Франтишкови Лазни происходит в районах развития кристаллич. пород (филлитов, слюдистых сланцев и др.), слагающих скалистое основание одноименного бассейна и покрывающих гранитный массив Смрчины. Указанные породы содержат растворимые в-ва и минер. соли, которые в присутствии свободной CO_2 легко переходят в р-р, образуя минерализованные воды (до 24 *г/л*). Приведен хим. анализ источника Глаубер IV; в *мг/л*: K 156,7; Na 6491,4; Li 100,0; Ca 538,9; Mg 146,5; Fe^{2+} 6,8; Mn^{2+} 0,1; Al^{3+} 0,17; HCO_3 3354,5; Cl 2541,7; SO_4 10,242; H_2SO_3 75,8; св. CO_2 908; pH 8,1; дебит 0,91 *л/сек*. Т-ра 13,1°. К. Богородицкий

46328. **Лечебное и промышленное значение новооткрытых минеральных вод.** Хаец (Lecznicze i przemysłowe znaczenie nowopoznanych wód mineralnych. Chajec Władysław), Gaz, woda, techn. sanit., 1956, 30, № 4, 129—130 (польск.)

Ин-том нефти и газа сделано много анализов подземных вод из районов Карпат и Подгожа (Польша), связанных с залежами нефти и газа. Приведено 16 анализов вод из разных районов различных геологич. формаций (олигоцен, эоцен, миоцен и др.). Состав этих вод (в *г/л*): сумма солей 5,8—316,3; Cl 1,17—187,2; J^- 0,01—0,144; HCO_3 0,15—10,22; SO_4 0,009—5,50; Ca 0,01—5,53; Mg 0,005—1,657; Na + K 1,9—121,9. Указано, что данные воды могут быть использованы для добычи йода и как лечебные (сравниваются с минер. водами курортов). Т. Ионас

46329. **Радиоактивные источники Румынии.** Вескан, Калиниченко (Izvoarele radioactive ale Romîniei. Vescan T. T., Calinicenco N.), Gaz. mat. si fiz., 1957, A9, № 9, 473—475 (рум.)

Дан краткий обзор работ румынских ученых по изучению радиоактивных источников. Приводятся характеристики радиоактивных источников курортов Румынии: Бэйле — Бруклане, Сынджорз — Бэй, Джоаджиу, Валя — Винулуй, Борсек и др. Я. Матляс

46330. **К характеристике физико-химических свойств Красноусольских минеральных источников Башкирской АССР. Грудцина А. И., Курманкаева З. Н., Мещерова Ш. Х.,** Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 367—370

Более 30 источников расположено в долине р. Усолки. Приведены анализы трех наиболее ценных хлоридно-натриевых источников. Содержание Rn 2,6—33,9 ед. махе, H_2S 0—13,2 *мг/л*, общая минерализация 9,4—46,6 *г/л*. В. Красинцева

46331. **Химическое изучение метаболизма озер. 5—8.** Сайдзё (Saijo Yatsuka), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 8, 1184—1196 (японск.)

Части 1—4 см. РЖХим, 1957, 63362.

46332. **К изучению оросительных вод. Сообщение I. Поверхностные и колодезные воды Катанской равнины и смежных зон.** Джованнини (Contributo alla conoscenza delle acque di irrigazione. Nota I. Le acque correnti di superficie e le acque di pozzo della piana di Catania e zone limitrofe. Giovannini Erminio), Ann. sperim. agrar., 1957, 11, № 6, 1319—1354 (итал.; англ.)

Катанским ун-том предпринято систематич. изучение вод восточной Сицилии в целях применения их для орошения. Исследованы воды семи рек, трех горных потоков, одного озера-бассейна и колодцев в разных местах района Катании и Сиракуз. Исследовали общую конц-ию растворимых солей, конц-ию Na относительно других катионов, конц-ию B и других случайных токсич. элементов и конц-ию бикарбонатов относительно конц-ии щел.-зем. элементов (Ca, Mg). Хим. анализы приведены в таблицах и графиках. Н. Х.

46333. **Результаты исследования ила реки Марош.** Чаяги (A Maros iszapjának vizsgálati eredményei. Csajághy Gábor), Hidrol. közlöny, 1957, 37, № 3, 239—243 (венг.; рез. русск., англ.)

Ил принадлежит к группе континентальных пелоидов, так называемых «шликов». Все данные даются для ила, подготовленного к лечебным процедурам. Состав ила (в %): H_2O 48,7; водорастворимые в-ва 0,33; кислоторастворимые 12,8; не растворимые в к-те 38,54; органич. C 0,45; органич. N 0,10. Минералогич. характеристика: кварцевый песок, кальцит, слюда. Уд. в. 1,46. Размер неорганич. частиц (в %): $>$ 0,5 *мм* 0,0; 0,5—0,2 *мм* 0,1; 0,2—0,02 *мм* 32,1; 0,02—0,002 *мм* 59; $<$ 0,002 *мм* 8,7. В. Красинцева

46334. **Субтропические подповерхностные воды между Филиппинами и Ирианом (Новая Гвинея).** Виртки (The subtropical lower water between the Philippines and Irian (New Guinea). Wyrtki Klaus), Penjelid. laut di Indonesia, 1956, № 1, 21—52 (англ.; рез. нем., индонез.)

На больших площадях тропич. океанов максимум солености находится очень близко от поверхностного слоя: на глубине между 50 и 150 *м*. Эта масса воды высокой т-ры и солености образуется в области сильного преобладания испарения над выпадением осадков (20° с. ш. и 20° ю. ш.) и благодаря своей плотности погружается и распространяется по направлению к экватору. Эти воды, называемые субтропич. подповерхностными, переносятся вместе с поверхностным течением и попадают в прилегающие моря. В 1949 г. производились океанографич. исследования в море Целебес и к северу от Ириана; полученные данные сравнивались с данными 1929 г. (Снеллиус и Дана). Распределение содержания O_2 позволяет разграничить подповерхностные воды на северный тип, образующийся в 23° с. ш. (между 165° в. д. и 165° з. д.), и южный тип, образующийся в 15° ю. ш. Доказано,

что т-ра воды максим. солености в 1949 г. на 1,4° выше и соленость на 0,11% ниже, чем в 1929 г. Топография максимума солености, который лежит на глубине 100—200 *м*, точно соответствует поверхностным течениям. В. Красинцева

46335. Некоторые данные о суммарном изотопном составе вод нефтяных месторождений Ферганы. **Габрильян А. М.**, ЎзССР Фанлар Акад. ахбороти. Геол. фанлари сер., Изв. АН УзССР, Сер. геол., 1957, № 4, 47—55 (рез. узб.)

Приведены неполные данные анализа 40 обр. проб воды из различных нефтяных месторождений, залегающих в стратиграфич. диапазоне: четвертичные образования — мел. Воды, связанные с четвертичными и неогеновыми отложениями, характеризуются величинами плотности от —2,78 до — 3,64 γ (за стандарт принята плотность воды московского водопровода); воды палеогеновых отложений — от +2,12 до +16,84 γ. В гидрогеологич. открытых нефтяных структурах вследствие размыва палеогеновых горизонтов появляется третий тип смешанных вод со значениями от —0,76 до +0,36 γ. В формировании данного типа вод за счет проникновения вод неогеновых и четвертичных отложений в горизонты палеогена основная роль принадлежит размыву последних и перекрытию их грубообломочными послепалеогеновыми породами. В этих условиях в головных частях нефтяных пластов образуются верхние контурные воды с плотностью значительно меньшей, чем плотность типичных нефтяных вод. Р. Хмельницкий

46336. Химический состав донных осадков устья реки Сьерра — Леоне. Уотс (The chemical composition of the bottom deposits from the Sierra Leone River Estuary. Watts J. C. D.), Bull. Inst. franç. Afrique Noire, 1957, A19, № 3, 1020—1029 (англ.)

В пробах осадков определены влажность, потеря от прокаливания, общий N и органич. С. Пробы донных осадков по содержанию в них глинистых частиц и песка разбиты на 4 основные группы, различающиеся цветом и структурой: глины, песчанистые глины, глинистые пески и пески. Механич. анализ показал, что большая часть осадков состоит из песка с примесью глинистых частиц и алеврита. Наибольшее кол-во органич. в-ва наблюдалось в илах. Способность ила адсорбировать органич. в-во зависит главным образом от содержания в нем алевритовых и глинистых фракций. Отношение C/N колеблется, но в большинстве случаев оно равно 12. Максим. C/N наблюдаются в илах, так как в тонких осадках распад органич. в-ва в анаэробных условиях протекает относительно медленно, в более грубых — гораздо быстрее. Илы с высокой влажностью, содержанием N и большой потерей от прокаливания найдены главным образом в центральных районах устья. О. Шишкина

46337. Абиогенное пересыщение газом речной воды. Линдрот (Abiogenic gas supersaturation of River Water. Lindroth Arne), **Arch. Hydrobiol.**, 1957, **53**, № 4, 589—597 (англ.)

Теоретически возможно возникновение пересыщения воды газом при контакте пузырьков воздуха и воды на некоторой глубине. Исследования на реке Индальс — Эльв (Швеция) показали, что такое пересыщение в природных условиях имеет место при перемешивании воды с воздухом в водопадах и в нижних бьефах электростанций. В. Коншин

46338. О распределении биогенных элементов в открытой части Балтийского моря в 1955 году. Рябиков О. Г., Тр. Балтийск. н.-и. ин-та морск. рыбн. х-ва и океаногр., 1956, вып. 2, 115—120

В течение 1955 г. произведены 3 гидрохим. съемки Балтийского моря: зимой 2—9. II, весной 25.V.—2.VI и летом 1—10.IX. Содержание (в *мг/м*³) биогенных элементов приводится для глубоководных впадин. Кол-во P фосфатов зимой на поверхности 7—9, максимум 40—47 наблюдался в Готландской впадине на горизонте 125—175 *м*; весной его кол-во на поверхности 2,5—12,5, с глубиной доходит до 45,5 (Готландская впадина); летом содержание P на поверхности ~7, в придонных слоях 28,4—88,0. Нитратов зимой на поверхности 18—20, на глубине (Готландская впадина, горизонт 100 *м*) до 87; весной на поверхности 3—9, на горизонте 100 *м* ~ 70. Нитритов летом на поверхности 0,1—0,2, максимум ~4 на горизонте ~60 *м*; кремнекислоты зимой на поверхности 600—770, до горизонта 60 *м* кол-во ее увеличивается до 800—900, глубже резкое увеличение до 1100—2500; весной на поверхности 250—260, в глубоких слоях 400—715 летом на поверхности 210—290, в придонных водах до 530—700. В. Коншин

46339. Новый прямой метод определения натрия в неочищенной морской соли. Кавамура, Намики (Kawamura Bun-ichi, Namiki Hiroshi), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, **11**, № 1, 50—54 (японск.)

Предложен простой, быстрый и точный метод определения натрия в неочищ. морской соли. В р-р материала, из которого предварительно с помощью $Ba(OH)_2$ удаляется SO_4^{2-}, добавляется в твердом виде смесь Ag_2CO_3 и Al_2O и тем самым весь Cl^- переводится в AgCl; избыточный Ba^{2+}, а также примеси Ca^{2+} Mg^{2+} осаждаются в виде углекислых солей и гидратов. После отфильтровывания осадка фильтрат титруется азотной к-той для определения содержания Na. Точность определения при содержании в материале 400—500 *мг* NaCl значительно выше, чем по применяющемуся до сих пор методу Патентной компании; отклонение составило в среднем —0,03 ~ —0,23. Рассмотрено влияние $Ba(OH)_2$, твердой смеси Ag_2CO_3-Ag_2O, ионов Ca, Mg и высказано предположение о пригодности данного анализа в заводских условиях. Л. Левин

46340. Потери ртути при хранении морской воды с раствором хлорида ртути. Корнер, Риглер (The loss of mercury from stored seawater solutions of mercuric chloride. Corner E. D. S., Rigler F. H.), J. Marine Biol. Assoc. U. K., 1957, **36**, № 3, 449—458 (англ.)

При изучении вопроса применены дитизоновый метод определения Hg и радиоактивный с применением изотопа Hg^{203}. Выяснено значительное участие в процессе исчезновения Hg из р-ра бактерий, которые переводят Hg в состояние, не определяемое дитизоновым методом. Потери Hg из чистой морской воды (I) и из воды с добавлением к ней питательных в-в (II) различны и при хранении в течение 6 дней составляют в %: общая потеря — 55 для I и 86 для II; в виде летучих соединений 34 для I и 15 для II; задержанной на стенках сосудов — I для I и 50 для II. Т. П.

46341 К. Металлогения Южного Приморья. Радкевич Е. А., Тр. Ин-та геол. рудн. месторожд. петрогр., минералогии и геохимии. АН СССР, 1958, вып. 19, 110 стр., илл.

46342 К. Справочное руководство по петрографии осадочных пород. В 2-х т. Т. 2. Осадочные породы. Ред. **Рухин Л. Б. Л.**, Гостоптехиздат, 1958, 520 стр., илл., 25 р. 30 к.

См. также: Физ.-хим. методы анализа минералов 46425. Радиоактивность 45848. Изотопы 45861. Структура, состав и св-ва минералов 45709, 45717, 45735, 45736, 45738, 45766. Состав и св-ва руд, почв, пород, природных вод и углей 46380, 46393, 46395, 46421, 46434, 46436, 46437, 47972, 48007, 48027. Микроэлементы и минералы в живых организмах 17513, 17532. Синтез минералов **45728**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

46343. **Микроанализ и стандартизация применяемых при этом реактивов. Ватанабэ,** Сайсин-но бунсэки-кагаку, 1958, № 9, 126—137 (японск.)

46344. **Примеры статистического анализа результатов химического анализа. Кобаяси, Сэйго,** Хинсицу канри, Statist. Quality Control, 1957, 8, № 11, 739—743 (японск.)

46345. **Ультрамикроанализ. Алимарин И. П., Петрикова М. Н.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 1, 29—32

Обзор работ 1952—1957 г. Библ. 47 назв. А. Бусев

46346. **Аналитическое изучение *м*-дигалловой кислоты. Определение *м*-дигалловой кислоты методом УФ-спектрофотометрии. Фотометрическое определение железа и титана. Йосимура, Оуэ** (Yoshimura Chozo, Oue Kisaburo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 3, 320—323 (японск.)

Разработан спектрофотометрич. метод определения *м*-дигалловой к-ты (I) в водн. р-ре при 280 *мμ*, при конц-иях 3,75—30 γ/*мл*. Установлено, что цериметрич. метод определения I имеет преимущества в сравнении с перманганатометрич. методом. I образует цветные комплексные соединения с Fe и Ti, которые можно использовать для фотометрич. определения микроколичеств этих металлов, причем Fe и Ti разделяются с помощью соответствующего органич. р-рителя. Ким Су Ен

46347. **Исследования в области полярографического анализа с использованием этилендиаминтетрауксусной кислоты. I—II. Йосино** (Yoshino Takashi), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 131—138 (японск.)

I. Автор исследовал восстановление ионов Cu, Bi, Pb и Cd на фоне 0,1 *М* р-ра комплексона III и на капающем ртутном катоде.

II. Подробно изучены факторы, влияющие на диффузионный ток для Pb и Cd. Ким Су Ен

46348. **Развитие метода амперометрического титрования. Сонгина О. А.,** Заводск. лаборатория, 1958, 24, № 2, 160—166

Обзор. Библ. 93 назв. А. Бусев

46349. **Кондуктометрические титрования при высокой частоте. Арвия, Бродерсен** (Titulaciones conductometricas a alta frecuencia con el circuito de doble sintonia. Arvia A. J., Brodersen P. H.), An. Asoc. quim. argent., 1957, 45, № 1, 5—21 (исп.; рез. нем.)

Описана схема аппаратуры для кондуктометрич. титрования при высокой частоте. Титрования протекают удовлетворительно для конц-ии $< 10^{-2}$ н. Приведены кривые титрования 10^{-3} н. HCl при помощи 1 н. NaOH, $2 \cdot 10^{-3}$ н. $AgNO_3$ при помощи 1 н. KCl, 10^{-4} н. H_3BO_3 при помощи 0,5 н. NaOH, а также $2 \cdot 10^{-3}$ н. HCl при помощи 0,5 н. NaOH. М. Туркевич

46350. **Взаимное дополнение рентгеновских флуоресцентных и оптических эмиссионных методов спектрального анализа. Хаслер** (The complementary nature of X-ray fluorescence methods and optical emission methods in spectrochemical analysis. Hasler M. F.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 97—104 (англ.)

Описаны особенности главным образом рентгеновского метода анализа. Даны указания о целесообразном выборе оптич. или рентгеновского методов для решения тех или иных аналитич. задач. Приведены фотографии установок для рентгеновского и оптич. методов анализа типа «квантометров» (с параллельным определением нескольких элементов) и типа «квантографов» (монохроматоры для последовательного определения любых элементов), выпускаемых фирмой ARL. Б. Львов

36351. **Методика определения концентрации по спектральным линиям, расположенным в разных областях спектра. Ежик И. И., Ковалев И. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 11, 1355—1357

См. РЖХим, 1956, 78410.

46352. **Стабилизация испарения из угольного катода в дуге постоянного тока. Хунс, Смит** (Stabilization of the vaporization of the filled cathode in a d. c. carbon arc. Hoens M. F. A., Smit J. A.), Proc. Colloqium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 192—196. Discuss., 196 (англ.)

При спектральном определении в растительной золе Cu, Co, Mo и Zn с предварительным хим. обогащением отклонение результатов анализа от средних величин превышает 10%. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока при силе тока 9 *а* и расстоянии между угольными электродами 15 *мм*. В нижнем электроде (катод) диам. 2,8 *мм* высверливают канал глубиной 12 *мм* и диам. 0,9 *мм*, куда помещают пробу. В течение 3 мин. прикатодный слой дуги фотографируют. При тщательном истирании образцов и предохранении навески образца пленкой коллодия от разбрасывания при зажигании дуги наибольшая часть ошибки обусловлена неравномерностью испарения пробы из канала электрода во время экспозиции. Во избежание перегрева образца в нижней части канала охлаждают катод водяным холодильником, установленным на электроде на уровне середины канала. Значительная ошибка возникает также за счет перемещения катодного пятна по поверхности электрода. Чтобы стабилизировать положение дуги, применяют вращение нижнего электрода вокруг оси со скоростью 15 об/сек. В результате значительно уменьшена ошибка анализа, за исключением Zn, испарение которого в начальный момент происходит все также неравномерно. Б. Львов

46353. **Эффект обыскривания для меди, цинка, олова, свинца и легированной стали при смене газовой среды разряда (аргон, азот, двуокись углерода, воздух, O_2) конденсированной искры и его интерпретация. (Краткие выводы). Шёнтаг, Беседеш** (Abfunkeffekte an Kupfer, Zink, Zinn, Blei und einem Böhlerstahl biem Wechsel des Entladungsgases (Argon, Stickstoff, Kohlendioxyd, Luft, O_2) im kondensierten Funken- und ihre Erklärung (Zusammenfassung). Schöntag A., Beszedes S. G.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 243—244 (нем.)

Обнаружено, что постоянство относительных интенсивностей линий, наступающее в процессе обыскривания, не нарушается сразу после резкого изменения условий разряда в результате смены газовой среды или параметров разрядного контура, а меняется постепенно. Это объясняют тем, что т-ра электродов определяется не только структурой их поверхности, но и конц-ией примесей у поверхности, зависящей от хода диффузии их из толщи металла. Выводы сделаны на основании изучения строения пятен обыскривания и распыления материала электродов. Г. Кибисов

46354. **Обнаружение радиоактивности с помощью хроматографии на бумаге. Маруяма,** Кэмикару энздинирингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 1, 90—91 (японск.)

Обзор.

46355. Радиохимические методы анализа. Исибаси Масаёси, Кояма Муцус, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 801—805 (японск.)
Обзор за 1956 г. Библ. 45 назв. А. Бусев

46356. Денситометрический метод титрования. Титрование хлорида натрия нитратом серебра. Таканака (Takanaka Junichi), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 32 (японск.; рез. англ.)

46357. Методы определения газов в черных металлах. Туровцева З. М., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1432—1436
Обзор. Библ. 29 назв. А. Бусев

46358 К. Микродиффузионный анализ и объемная ошибка. Изд. 4-е, пересм. Конуэй (Microdiffusion analysis and volumetric error. 4th rev. ed. Conway Edward Joseph. London, Crosby Lockwood, 1957, xviii, 465 pp., ill., 42 sh.) (англ.)

46359 К. Руководство к практическим занятиям по аналитической химии и техническому анализу. Кардакова З. И., Моск. высш. техн. уч-ще им. Н. Э. Баумана. М., 1956 (1957), 266 стр., илл.

46360 К. Руководство к практикуму по качественному химическому анализу. 1956/57 учебный год. Тира (Guida alle esercitazioni di analisi chimica qualitativa. Anno accad. 1956—57. Tira Sergio. Torino, Ed. Lebrotto e Bella, 1957, 299 p., ill., 2000 L.) (итал.)

46361 К. Руководство к практикуму по количественному химическому анализу. Изд. 2-е. Солерио (Guida alle esercitazioni di analisi chimica quantitativa. 2a ed. Solerio Adriano. Torino, Ed. Levrotto e bella, 1957, viii, 69 p., 500 L.) (итал.)

46362 К. Основы аналитической химии. Изд. 2-е. Каннери (Nozioni di chimica analitica. 2 ed. riv. e aggiorn. Canneri Giovanni. Bologna, N. Zanichelli, 1957, xxiv, 517 p., 4000 L.) (итал.)

46363 Д. Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реагенты. Иванютин М. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1958

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

46364. Исследование в области качественного неорганического анализа. III. Отделение щелочноземельных элементов. Барк (Studies in qualitative analysis. III. Separation of the alkaline earth group. Bark L. S.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 117—119 (англ.; рез. нем., франц.)

В систематич. ходе анализа катионов щел.-зем. элементы (ЩЗЭ) рекомендуется выделять после отделения катионов группы Ag для устранения потерь ЩЗЭ, связанных с частичным образованием сульфатов ЩЗЭ при осаждении сульфидов элементов группы Ag, с осаждением ЩЗЭ в форме карбонатов при отделении 3-й группы и, наконец, с адсорбцией ЩЗЭ при отделении PO_4^{3-} осаждением в форме фосфата Zr. После выделения катионов группы Ag фильтрат упаривают (до $\sim$ 0,5 *мл*), прибавляют 0,25 *мл* 4 н. H_2SO_4, $\sim$ 1 *мл* C_2H_5OH и энергично размешивают в течение 1 мин. Осадок сульфатов отделяют центрифугированием, промывают 4 н. р-ром H_2SO_4 в 50%-ном C_2H_5OH, кипятят с насыщ. р-ром CH_3COONH_4 для растворения $PbSO_4$, снова центрифугируют, осадок сплавляют с 5-кратным кол-вом Na_2CO_3, плав вместе с тиглем обрабатывают кипящей водой, осадок центрифугируют, промывают водой и растворяют в 4 н. CH_3COOH. В полученном р-ре отдельные ЩЗЭ открывают обычными методами. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 48236. А. Немодрук

46365. Экстрагирование хлоридных комплексов молибдена и вольфрама в присутствии фосфорной кислоты. Жаровский Ф. Г., Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 767—770

Изучена возможность экстрагирования W и Mo в форме хлоридных комплексов с помощью диэтилового эфира. Установлено, что W экстрагируется эфиром только в том случае, если конц-ия HCl $\geqslant$ 8 н. Коэф. распределения (КР) W между эфиром и HCl имеет наибольшее значение при экстрагировании из 8 н. HCl. При конц-ии HCl > 8 н. уменьшается КР, а при кислотности < 8 н. происходит выделение H_2WO_4, которая собирается на поверхности раздела фаз и загрязняет обе фазы. С повышением конц-ии W КР уменьшается. КР для Mo имеет максим. значение при конц-ии HCl $\sim$ 6 н. Для удержания W в водн. фазе в условиях, оптимальных для извлечения Mo (6 н. HCl), экстрагирование проводят в присутствии 0,4 н. H_3PO_4. В этом случае однократным экстрагированием равным объемом эфира извлекается $\sim$ 76% Mo; W при этом полностью остается в водн. фазе. Аналогичное действие на экстракцию W оказывают также $H_2C_2O_4$ и HF. Однако, являясь более сильными комплексообразующими реактивами для W и Mo, чем H_3PO_4, $H_2C_2O_4$ и HF удерживают в водн. фазе не только W, но и Mo. А. Немодрук

46366. Хроматографическое изучение аммиачных комплексов металлов. Сингх, Дей (Chromatographic study metal ammines. Singh Eric John, Dey Arun K.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 4, 290—292 (англ.)

Изучено хроматографич. поведение аммиачных комплексов Cu, Ag, Cd, Ni и Co с целью применения этих комплексов для разделения указанных металлов. Приготовляли смеси 0,1 н. р-ров $CuSO_4$, $AgNO_3$, $CdSO_4$, $NiSO_4$ и $CoSO_4$ с р-рами NH_4Cl и NH_4OH, которые затем наносили по каплям на фильтровальную бумагу ватман № 1. Хроматограммы проявляли 50%-ным C_2H_5OH. Окрашивающими реактивами служили $K_4Fe(CN)_6$ для Cu, H_2S для Cd, Ag и Co и диметилглиоксим для Ni. Наиболее четкие хроматограммы получаются при больших конц-иях NH_4Cl; одновременное увеличение конц-ии NH_4OH вызывает изменение величин R_f. По мере увеличения конц-ии NH_4OH величины R_f в случае Cu и Ni уменьшаются, в случае Ag сначала уменьшаются, а затем возрастают, а в случае Cd и Co — непрерывно возрастают, стремясь во всех случаях к некоторому постоянному значению. Для пятен Ag и Ni характерно хвостообразование, а в случае Cu, Cd и Co хвостообразования не наблюдается. А. Горюнов

46367. Количественная хроматография на обработанной бумаге. VI. Влияние pH исследуемого раствора на величину хроматографических пятен анионов. Мурата (Murata Akira), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 1, 57—62 (японск.)

Изучена хроматография (р-ритель вода; продолжительность хроматографирования 90 мин.) различных анионов на фильтровальной бумаге (ширина 10 *мм*, длина 25 *см*), обработанной окисью Al и 0,003 *M* р-ром $HClO_4$, в зависимости от pH исследуемого р-ра (0,1 *мл*). Установлено, что анионы сильной к-ты дают пятна постоянной величины в широких пределах pH исследуемого р-ра. При pH > 10 величина пятен любых анионов увеличивается вследствие влияния OH^-, а при pH < 3—4, наоборот, уменьшается. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 11995. Ким Су Ен

46368. Синтез и аналитическое изучение цветных реактивов. I. Взаимодействие *o,o'*-диоксиазосоединений с магнием и кальцием. II. Взаимодействие *o*-карбокси-*o'*-оксиазосоединений с кальцием. Эми, Тоэй, Мията, Такэмото (Emi Koichi, Toei

Kyoji, Miyata Haruo, Takemoto Nagaaki), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 736—741; 741—746 (японск.)

I. Изучены цветные р-ции Mg^{2+} и Ca^{2+} с большим числом *о,о'*-диоксиазосоединений, образующих с указанными катионами в щел. среде (pH 10—11) интенсивно окрашенные комплексные соединения. Открываемый минимум для Mg^{2+} 0,002 γ/*мл* и для Ca^{2+} 0,04 γ/*мл*. Исследована зависимость окраски образующихся комплексных соединений от структуры применяемых реактивов. Описан синтез этих реактивов.

II. Установлено, что соединения, полученные при замене одной группы OH в молекуле *о,о'*-диоксиазосоединений на карбоксильную группу, являются специфичными для Ca^{2+} в щел. среде при больших pH (Mg в этих условиях осаждается в форме гидроокиси). Особенно чувствительным реактивом на Ca^{2+} оказалась 1-(4-хлор-2-карбоксифенилазо)-2-оксинафталин-3,6-дисульфокислота; открываемый минимум 1 γ/*мл* Ca^{2+}. Ли Чан Бен

46369. **Соосаждение следовых количеств элементов с носителями. Оценка эффективности соосаждения с помощью радиоактивных изотопов. Пиккетт, Ханкинс** (Carrier precipitation of trace elements. Radioisotope evaluation of efficiency. Pickett Edward E., Hankins Bobby E.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 47—50 (англ.)

С помощью радиоактивных изотопов изучены условия соосаждения следовых кол-в Co, Cu и Mo с оксихинолинатом In (I) или с оксихинолинатом Al (II). Установлено, что колич. соосаждение достигается лишь при добавлении тионалида (III) и дигалловой к-ты (IV) (Mitchell R. L., Analyst, 1946, 71, 361; Mitchell R. L., Scott R. O., J. Soc. Chem. Ind., 1947, 66, 330). В отсутствие **III** и **IV** (или одного из них) с **I** количественно соосаждается Cu, а с **II** — все указанные элементы (Co, Cu и Mo). При определении Cu, Co, Mo и Zn в растительных материалах 10—20 *г* пробы сжигают в смеси (10 : 2 : 4) $HNO_3 + HClO_4 + H_2SO_4$, выпаривают с HCl для удаления избытка HNO_3, разбавляют водой до 500 *мл*, кипятят, отфильтровывают SiO_2, прибавляют 15 *мг* Al в форме $AlCl_3$, 10 *мл* 5%-ного р-ра оксихинолина в 2 н. CH_3COOH, конц. NH_4OH до pH 1,8, 10 н. CH_3COONH_4 до pH 4,5 и 2 *мл* 10%-ной **IV** в 4 н. CH_3COONH_4, 2 *мл* 1%-ного р-ра **III** в лед. CH_3COOH и NH_4OH до 5,2. Через 8—10 мин. осадок **II** отфильтровывают, промывают водой, прокаливают, постепенно повышая т-ру до 500°, растирают с равным кол-вом графита, содержащего 0,3% окиси Pd в качестве внутреннего стандарта, и подвергают спектральному анализу. Необходима поправка на глухой опыт, особенно для Zn и Cu. Большие кол-ва Fe мешают. Метод пригоден также для определения Cu, Co, Mo и Zn в смешанных кормах, удобрениях, почвенных вытяжках, моче, крови и животных тканях. Н. Полянский

46370. **Амперометрическое титрование оксалатом. Усатенко Ю. И., Виткина М. А.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 788—791

Изучено окисление $C_2O_4^{2-}$ на вращающемся Pt-электроде. Установлено, что вольтамперные кривые для р-ров $(NH_4)_2C_2O_4$ на фоне 0,1 н. KNO_3 имеют 2 площадки, соответствующие ступенчатому окислению $C_2O_4^{2-}$ (1-ая при 0,4—0,5 *в*, 2-ая при 0,85—1,1 *в*). 2-я площадка выражена более четко, поэтому колич. определения проводили при наложенной э. д. с. 0,9—1,0 *в*. Окисление $C_2O_4^{2-}$ имеет место только при pH 3,6—4,7. В этих условиях соблюдается прямая пропорциональность между высотой волны и конц-ией $C_2O_4^{2-}$ в пределах $2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ *M*. На этом основании предложено применять титрованные р-ры $(NH_4)_2C_2O_4$ для амперометрич. определения элементов, образующих с $C_2O_4^{2-}$ нерастворимые осадки или растворимые прочные комплексные соединения. Установлены оптимальные условия амперометрич. титрования р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$: Hg (1—10 *мг* в 50 *мл* р-ра при pH 3,6), Ag (5—10 *мг* в 50%-ном спирт. р-ре), Pb (5—50 *мг* в 50 *мл* р-ра при pH 4,05), Ca (2—20 *мг* в 50 *мл* р-ра при pH 3,7—4,0) и Fe (при pH 3,6—4,7). Конечную точку титрования определяют по появлению анодного диффузионного тока. Ошибка определения ⩽ 5%. А. Немодрук

46371. **Разделение свинца, таллия и висмута методом противоточного распределения. Катино, Малетто** (Dosamento piombo, tallio e bismuto mediante ripartizione in contro corrente. Catino Antonio, Maletto Maddalena), Rassegna chim., 1957, 9, № 5, 3—10 (итал.)

Описан метод разделения Pb, Tl и Bi, пригодный для быстрого микрохим. анализа сплавов указанных металлов. В качестве р-рителя используют бензол, а в качестве реактива — дитизон. Определены коэф. распределения Pb, Tl и Bi в среде ацетатного буферного р-ра, содержащего KCN и Na_2SO_3. При оптимальном pH 4,54 указанным методом можно количественно отделить Tl от Bi и Pb. Колич. отделение Bi от Pb происходит с ошибкой < 1%. Продолжительность полного анализа смеси ~ 7 час. Н. Туркевич

46372. **К отделению малых количеств магния от железа с помощью сульфида аммония. Гамсйегер, Рейхерт** (Zur Kenntnis der Abtrennung geringer Magnesiummengen von Eisen mit Ammoniumsulfid. Gamsjäger H., Reichert R.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 5, 356—358 (нем.)

С помощью изотопа Mg^{27} установлено, что при осаждении больших кол-в Fe сульфидом аммония соосаждение содержащихся в р-ре малых кол-в Mg не происходит. Опыты производили по следующей методике. В 3 центрифужные пробирки наливали по 8 *мл* р-ра $FeSO_4$ (62 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 0,5 *г* NH_4Cl растворяли в 1 *л* 0,1 н. H_2SO_4) и немного аскорбиновой к-ты, нагревали до ~ 80°, прибавляли соответственно 2,1; 1,5 и 0,2 *мл* $Mg^{27}SO_4$ (0,25 *г* $Mg^{27}SO_4 \cdot 10H_2O$ в 1 *л* воды), разбавляли водой до 10 *мл*, прибавляли по 2 *мл* р-ра $(NH_4)_2S$, центрифугировали, отбирали по 6 *мл* прозрачного бесцветного центрифугата и измеряли активность в жидкостном сцинтилляционном счетчике. Одновременно измеряли активность чистого р-ра $Mg^{27}SO_4$ (2,1 *мл* р-ра $Mg^{27}SO_4$ + 10 *мл* воды) в качестве стандарта. Ошибка измерения активности составляла 5%. Л. Горин

46373. **Быстрое отделение висмута от других металлов методом электролиза из сернокислого раствора. III. Йованович, Янкович** (Одвајање бизмута од других метала брзом електролизом раствора сулфата. III. Јовановић Момир С., Јанковић Стеван Б.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 3, 167—175 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Для выделения Bi из р-ра, содержащего Cd, Bi и Zn, электролиз ведут при 70°, 2,0 *в* и 0,1—0,2 *а* в течение 15 мин. в присутствии 10 *мл* конц. H_2SO_4 и 5 *мл* C_2H_5OH (анодный деполяризатор) в 170 *мл* р-ра. По окончании электролиза электроды промывают 2 раза водой, 1 раз спиртом и сушат при 80°. К оставшемуся р-ру добавляют конц. р-р NaOH и небольшое кол-во KOH, подкисляют 50%-ной H_2SO_4 (1 *мл*) и выделяют Cd электролизом при 35°, 2,7 *в* и 200—300 *ма*; электроды промывают и сушат, как описано выше. В аликвотной порции оставшегося р-ра определяют Zn комплексонометрически или электролизом после превращения Zn в цинкат. При 0,05—0,2 *г* Bi, 0,03—0,6 *г* Cd и 0,05—0,5 *г* Zn ошибка определения колеблется от —0,9 до +0,6 *мг*, от —2,0 до +1,4 *мг* и от —1,8 до +1,9 *мг* соответственно. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 19622. Т. Леви

46374. К методике количественного разделения гелий-неоновых смесей. Ермолин Г. М., Тр. Радиев. ин-та, АН СССР, 1957, **6**, 119—138

Разработана методика колич. разделения He и Ne, основанная на использовании различия в адсорбционной способности древесного активированного угля к He и Ne в условиях, близких к крит. т-ре Ne (—228,7°), В этих условиях происходит практически полная адсорбция Ne активированным углем марки «АГ»; средняя величина адсорбции He в этих условиях составляет 5,1%. При т-ре около —225° Ne адсорбцируется активированным углем неколичественно; остающееся неадсорбированным кол-во Ne составляет в среднем 0,63%. При прямом определении He по указанной методике необходимо вводить постоянную поправку на адсорбцию He при —228,7°, равную 5,4%, и поправку на остаточную упругость Ne над активированным углем «АГ» при —225°, равную 0,63%. При прямом определении Ne поправку на остаточную упругость над активированным углем следует вводить лишь в тех случаях, когда кол-ва Ne малы (меньше, чем в воздухе) и когда Ne определяется при —225°. Получены новые данные по содержанию He и Ne в воздухе, а именно: 0,000474% He и 0,001766% Ne (по разности). Автор полагает, что результаты данной работы являются в настоящее время наиболее точными (максим. средняя ошибка ±2%). Б. Тарасов

46375. К фотометрическому определению меди с помощью 2,2′-дихинолила. Эльман (Zur kolorimetrischen Kupferbestimmung mit 2,2′-Dichinolyl. Oehlmann Friedrich), Chem. Technik, 1957, **9**, № 10, 599—600 (нем.)

Описан простой метод синтеза 2,2′-дихинолила пиролизом Ca-соли хинальдиновой к-ты. Уточнен способ составления калибровочных графиков для фотометрич. определения Cu в форме комплекса с 2,2′-дихинолилом по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 50203). Приведены методики определения Cu в Al-сплавах (0,001—0,5% Cu) и пигментах (красная окись железа и окись цинка). Метод рекомендован для быстрого проведения производственных серийных анализов. Присутствие 1000-кратных кол-в Fe(3+) и Zn определению Cu не мешает. Л. Горин

46376. Новый весьма чувствительный метод для открытия меди. Армяну, Янку (O nouă metodă foarte sensibilă pentru decelarea cuprului. Armeanu Virgil, Iancu Cornelia), Studii şi cercetări chem., 1957, **5**, № 3, 423—430 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлено, что α-фуроиноксим $C_4H_3O \cdot CH(OH)C(:NOH) \cdot C_4H_3O$ (I), образующий с Cu^{2+} не растворимое в разб. NH_4OH (1 : 100) и в органич. р-рителях внутрикомплексное соединение черно-зеленого цвета (Feigl F. и др., Ber., 1925, 7, 2294—2303), как реактив на Cu^{2+} в 50 раз чувствительнее, чем купрон (α-бензоиноксим). При открытии Cu^{2+} с помощью I существенное значение имеет порядок смешения реактивов. При капельном анализе на фильтровальной бумаге наибольшая чувствительность получена по следующей методике. На бумагу наносят 1 каплю р-ра $CuSO_4$, высушивают над пламенем горелки, прибавляют 1 каплю 1%-ного спирт. р-ра I и выдерживают над парами NH_3. Появление зеленого пятна, окруженного коричневым кольцом, свидетельствует о присутствии Cu^{2+}. Открываемый минимум 0,011 γ Cu; предельное разбавление 1 : 2 000 000. Катионы, осаждаемые H_2S и $(NH_4)_2S$, за исключением Co^{2+}, Ni^{2+} и Fe^{3+}, в указанных условиях не реагируют с I. Открытию Cu^{2+} мешает присутствие 100-кратных (по отношению к Cu) кол-в Cd, Hg, Bi, As, Sb и Sn. Описан усовершенствованный метод синтеза I. Б. Маноле

46377. Новый метод макро- и микровесового определения меди. Армяну, Янку (O nouă metodă pentru determinarea macro şi microgravimetrică a cuprului. Armeanu Virgil, Iancu Cornelia), Studii şi cercetări chem., 1957, **5**, № 3, 431—435 (рум.; рез. русск., франц.)

α-Фуроиноксим (I) (см. пред. реф.) использован для весового определения Cu. Анализируемый р-р, содержащий ⩽ 0,15 *г* $CuSO_4$, разбавляют водой до 50—70 *мл*, прибавляют 2 *г* твердого CH_3COONH_4 (для создания буферной среды), нагревают до 70—80° и прибавляют по каплям при постоянном перемешивании 1%-ный спирт. р-р I до полноты осаждения. Необходимо избегать большого избытка I, так как в присутствии I затрудняется промывка осадка. После отстаивания осадок переносят в фильтрующий тигель при помощи небольшого кол-ва холодной воды, промывают сначала ацетоном, а затем эфиром, высушивают в вакуум-эксикаторе в течение 5—10 мин. и взвешивают. При микроопределении Cu анализируемый р-р, содержащий ⩽ 4 *мг* Cu, разбавляют водой до 5—8 *мл*, прибавляют 0,01 *г* CH_3COONH_4 и далее продолжают анализ, как описано выше. Относительная ошибка макро- и микроопределения ⩽ 0,8%. Б. Маноле

46378. Фотометрическое определение бериллия в сплавах черных металлов. Адамович Л. П., Юцис Б. В., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 6, 784—787

Описан фотометрич. метод определения Be с помощью бензол-2-арсоновой- <1-азо-1> -2-оксинафталин-3,6-дисульфокислоты (I). 1 *г* анализируемого материала растворяют в HCl (1 : 1) и после удаления Si и W основную массу Fe извлекают эфиром. Создают сернокислотную среду и Cr и V окисляют с помощью $(NH_4)_2S_2O_8$. После этого Be, Al и остаток Fe осаждают аммиаком; Cr, V, Mo, Cu и Ni при этом остаются в р-ре. Осадок растворяют в HCl и полученный р-р обрабатывают избытком NaOH для отделения Fe и Ni. К фильтрату прибавляют р-р I, добавлением боратного буферного р-ра pH устанавливают на уровне 12,4 и р-р фотометрируют с зеленым светофильтром в 20-*мм* кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р, содержащий такие же кол-ва I и буферного р-ра. При определении 0,4% Be вероятная относительная ошибка 2,25%. А. Немодрук

46379. Амперометрическое определение магния с вращающимся платиновым электродом. Шмелев Б. А., Данилова Е. Н., Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 10, 335—342

Разработан метод, основанный на р-ции осаждения Mg с помощью Na_2HPO_4. Найдены оптимальные условия амперометрич. титрования (pH 10,5, напряжение 1,9 *в*). К 20 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 0,1 *мл* аммиачного буферного р-ра (pH 10,5), вводят вращающийся Pt-электрод, с помощью агар-агарового солевого мостика соединяют р-р в электролизере с Hg_2Cl_2-электродом сравнения, накладывают напряжение 1,9 *в*, включают мотор (вращающий Pt-электрод) и титруют р-ром Na_2HPO_4. Так как диффузионный ток i_d пропорционален конц-ии Mg, то по мере прибавления р-ра Na_2HPO_4 происходит осаждение Mg и соответствующее уменьшение силы i_d. В момент, когда весь Mg переведен в осадок, дальнейшее прибавление р-ра Na_2HPO_4 уже не вызывает уменьшения i_d. При определении $4{,}864 \cdot 10^{-3} - 6{,}080 \cdot 10^{-6}$ *г* Mg ошибка ⩽ 3,5%. Метод позволяет определять Mg с удовлетворительной точностью при конц-ии до $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ *мг/мл* и применим для определения Mg в пищевых продуктах. А. Немодрук

46380. Новый объемный метод определения магния в присутствии кальция. (Сообщение 2-е). Бабенко А. С., Уч. зап. Черновицк. ун-т, 1956, **21**, 92—98

Описанный в сообщении 1 (РЖХим, 1956, 16364) метод титрования Mg^{2+} в присутствии Ca^{2+} ∼ 0,1 н.

р-ром щелочи модифицирован применительно к разб. р-рам солей Mg (<0,5 *мг/мл* Mg), а также к р-рам с большим соотношением Ca : Mg. Применение в качестве индикатора вместо йода смеси тимолфталеина и йода (на 10 *мл* титруемого р-ра необходимо прибавлять 6 капель 1%-ного спирт. р-ра тимолфталеина и 8—10 капель ~0,2 н. водн. р-ра йода в 20%-ном р-ре KJ) дает более резкое изменение окраски р-ра в конце титрования. Подробно изучено титрование Mg^{2+} в присутствии соли Ca^{2+} в широком диапазоне соотношений Ca : Mg и приведены соответствующие калибровочные графики. Метод проверен при анализе 12 образцов карбонатных пород с различным содержанием Mg. Продолжительность одного определения при серийных анализах 20—25 мин. А. Бабенко

46381. **Определение магния в чугуне со сфероидальным графитом.** Лео (Über die Bestimmung des Magnesiums in Kugelgraphiteisen (Sphäroguß). Leo Rudolf), Wiss. Z. Hochschule Schwermaschinenbau Magdeburg, 1957, **1**, № 2, 121—127 **(нем.)**

Проведено сравнительное изучение методов определения Mg в чугуне со сфероидальным графитом. Метод, включающий экстрагирование Fe^{3+} эфиром из солянокислого р-ра анализируемого в-ва, осаждение катионов групп H_2S и $(NH_4)_2S$ с помощью H_2S, а Mg^{2+} — с помощью оксихинолина в аммиачной среде, позволяет определять 0,01—0,20% Mg с ошибкой ±0,01%; продолжительность анализа ~ 8 час. Более быстрым является метод, заключающийся в выделении Fe, Cu и других металлов на Hg-катоде из сернокислого р-ра анализируемого в-ва (предварительно освобожденного фильтрованием от графита и кремневой к-ты), осаждении Mn из аммиачного р-ра действием $KMnO_4$ и выделении Mg^{2+} из фильтрата в форме оксихинолината; ошибка метода ±0,01%; продолжительность анализа 3,5 часа. Самым быстрым и точным является метод титрования Mg^{2+} комплексоном III после удаления Cu, Fe и других металлов электролизом с Hg-катодом и выделения Mn в форме MnO_2. Последний метод позволяет определять 0,01—0,40% Mg с ошибкой ± 0,005%; продолжительность анализа ~1 часа. Н. Полянский

46382. **Фотометрическое микроопределение кальция с помощью пикролоновой кислоты и метиленового голубого.** Нонова (Die photometrische Mikrobestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure und Methylenblau. Nonowa D. Chr.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 111—116 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан метод, основанный на осаждении Ca в форме пикролоната, растворении осадка в горячей воде, прибавлении к полученному р-ру метиленового голубого (I), экстрагировании образующегося пикролоната I и фотометрировании экстракта. Анализируемый р-р нагревают до 50°, прибавляют 0,05 *M* р-р пикролоната Li (3—4-кратный избыток), выдерживают ~ 12 час. и охлаждают в течение 2—5 час. в ледяной бане. Осадок пикролоната Ca отфильтровывают, промывают 1 раз несколькими каплями ледяной воды и 2 раза эфиром, растворяют в горячей воде и разбавляют водой до 100 *мл*. 2 *мл* полученного р-ра вносят в делительную воронку, прибавляют 2—3 *мл* воды, 6 *мл* $CHCl_3$ и избыток 0,0002 *M* р-ра **I**, встряхивают в течение 2 мин., отделяют голубовато-зеленый слой $CHCl_3$ и фотометрируют с красным светофильтром в 10-*мм* кювете. При определении 10—80 γ Ca в отсутствие других ионов средняя ошибка ⩽ 0,95%. А. Немодрук

46383. Определение **свободной окиси кальция в негашеной извести.** Сё Хун-кунь, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 11, 516—517 (кит.)

Описан метод, основанный на получении соли CaO с сахарозой $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$, хорошо растворимой в воде, и на последующем титровании этой соли р-ром HCl. К анализируемой пробе 0,4—0,5 *г*, измельченной до 100 меш., прибавляют 4 *г* сахарозы, 15—20 стеклянных шариков, 40 *мл* свежеперегнанной холодной воды, перемешивают 15 мин. и титруют 0,5 н. р-ром HCl по фенолфталеину до исчезновения малиновой окраски, не появляющейся в течение последующих 30 сек. Метод быстр и надежен. Относительная ошибка < 0,1%. А. Петренко

46384. **Исследование в области пламенного спектрального анализа. VI. Определение стронция.** Икэда (Ikeda Shigero), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1225—1228 (японск.)

См. РЖХим, 1957, 71908. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 39371.

46385. **Полярографический метод определения цинка в кадмии.** Ли Хуан, Ли Цзун-хуань, Юсэ цзиньшу, 1957, № 10, 42—43 (кит.)

Описан метод, основанный на получении амальгамы Cd и Zn, извлечении из нее Zn с помощью H_2SO_4 и полярографировании. К анализируемой пробе 1—5 *г* прибавляют 2,5 *мл* очищ. ртути и 30 *мл* 5%-ной H_2SO_4, нагревают до кипения, выдерживают 10—15 мин., охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 100 *мл*, промывая стакан 3—4 раза водой, прибавляют 10 *мл* насыщ. р-ра NH_4Cl, 15 *мл* конц. NH_4OH и 2 *мл* 0,5%-ного р-ра желатины, охлаждают, разбавляют водой до метки и полярографируют в присутствии Na_2SO_3. Описанным методом определяют 0,002—0,5% Zn в кадмии. А. Петренко

46386. **Применение комплексонов для быстрого определения цинка в латунях.** Пепен-Дона (Application des complexones au dosage rapide du zinc dans les laitons. Pépin-Donat C.), Chim. analyt., 1958, **40**, **№ 2, 47—49 (франц.)**

Zn в латунях определяют титрованием комплексоном III в присутствии эриохромового черного Т в качестве индикатора; мешающее влияние Cu устраняют связыванием в цианидный комплекс (цианидный комплекс Zn разрушается при добавлении формальдегида). При определении Zn в обычных латунях 0,25 *г* пробы растворяют в 5 *мл* HNO_3, выпаривают для удаления окислов N, охлаждают, добавляют 100 *мл* воды, конц. NH_4OH до нейтр. р-ции плюс 10 *мл* избытка, 20%-ный р-р KCN до обесцвечивания р-ра плюс 5 *мл* избытка, разбавляют водой до 250—300 *мл*, прибавляют 20—25 капель 0,1%-ного р-ра эриохромового черного Т (окраска р-ра становится голубой), 20 *мл* 4%-ного р-ра формальдегида (окраска р-ра становится красной) и немедленно титруют 0,05 н. р-ром комплексона III до возвращения первоначальной голубой окраски р-ра. Если соотношение Cu : Zn > 4, то Cu отделяют электролизом или осаждают тиосульфатом Na. Присутствие до 1% Sn не мешает определению. Описаны методики определения Zn в присутствии Fe, до 2% Al и до 3% Pb, а также методика определения Zn в латунях, содержащих >20% Zn, <2% Al и Mn, 3—5% Ni и <0,1% Fe. Продолжительность определения 8—15 мин.; относительная ошибка ± 0,6%. Ф. Линкова

46387. **Аналитическая функциональная группа для трехвалентного галлия.** Баюлеску (Gruparea analitică funcțională pentru galiu (III). Baiulescu G.), Comun. Acad. RPR, 1957, 7, № 9, 765—771 (рум.; рез. русск., франц.)

Ga^{3+} в большинстве случаев реагирует с органич. соединениями, содержащими группу (в наиболее общей форме) X — (C)*n*—C(—)(Y)—C(R)<, где X есть =C(R)—R—C= (двойная связь вне цикла), Y есть OH, COOH; R-OCH_3, OR, CH_3, C_6H_5 и т. д.; *n* = 0 или 1. Эта аналитич. функциональная группа может быть в одном цикле (*n* = 0) или одновременно в двух циклах.

Для открытия малых кол-в Ga^{3+} предложен новый реактив — рутин, являющийся фловон-3-глюкозидом и содержащий указанную функциональную группу. Этот реактив (в виде 0,01%-ного метанольного р-ра) с Ga^{3+} образует комплекс желтого цвета, наиболее устойчивый при высоком pH. Чувствительность р-ции повышается в присутствии CH_3COONH_4 или CH_3COOH. В этих условиях Zn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}, Pb, UO_2^{2+}, La^{3+}, щел. и щел.-зем. элементы, а также Mg^{2+} и NH_4^+ не мешают открытию Ga^{3+}. Чувствительность открытия Ga^{3+} 0,028 γ при предельном разбавлении $10^{-7,85}$. Р-цию Ga^{3+} с рутином можно применять также для идентификации фловоновых соединений. Б. Маноле

46388. Определение четырехвалентного церия с помощью йодата и бромата. Джоши (On the determination of cerium (IV) by iodate and bromate. Joshi M. K.), Z. analyt. Chem., 1958, **159**, № 4, 283—284 (нем.)

Описан метод определения Ce^{4+}, основанный на восстановлении Ce^{4+} до Ce^{3+} с помощью KSCN и оксидиметрич. титровании избытка KSCN р-рами $KBrO_3$ или KJO_3 в среде 1,5—2,5 н. HCl в присутствии метилового оранжевого (в случае $KBrO_3$) или CCl_4 (в случае KJO_3) в качестве индикаторов; конечную точку титрования можно устанавливать также потенциометрически. 1 *мл* 1 *M* KJO_3 соответствует 0,5605 *г* Ce, 1 *мл* 1 *M* $KBrO_3$ — 0,8408 *г* Ce. Относительная ошибка определения $\leqslant$ 0,47%. Присутствие умеренно больших кол-в Ce^{3+} и H_2SO_4 определению Ce^{4+} не мешает. Р. Моторкина

46389. Влияние загрузки ионообменных колонок медью, никелем и кобальтом на разделение смесей Pr—Nd при элюировании раствором Na-соли нитрилотриуксусной кислоты. Вейдман, Либольд (Einfluß der Cu-, Ni- und Co-Beladung von Austauschersäulen auf die Trennung eines Pr/Nd-Gemisches bei der Elution mit Trilon A. Weidmann G., Liebold G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 23, 753 (нем.)

При элюировании смеси Pr-Nd (66% Nd_2O_3) из колонок, загруженных катионитом нальцит HCR в Cu-, Ni- и Co-форме р-ром Na-соли нитрилотриуксусной к-ты (I) разделительный эффект возрастает при переходе от катионита в Cu-форме через Ni-форму к Co-форме. Такое изменение разделительного эффекта соответствует величинам константы образования (*K*) комплексов соответствующих металлов с I:. $K_{Cu} = 10^{12,68}$, $K_{Ni} = 10^{11,26}$ и $K_{Co} = 10^{10,65}$. *K* комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с I лежат в пределах от $K_{La} = 10^{10,48}$ до $K_{Lu} = 10^{10,2}$. Установлено, что из числа ионов тяжелых металлов с приблизительно одинаковым сродством к катиониту ион с наибольшей *K* (в данном случае Cu^{2+}) почти полностью удаляется из колонки перед проскоком РЗЭ. Поэтому ион Cu^{2+} лишь ограниченное время способствует улучшению разделения Pr и Nd. Ионы же Ni^{2+} и Co^{2+} в соответствии с меньшей величиной их *K* накладываются на зоны Pr и Nd и элюируются из колонки вместе с последними, обеспечивая тем самым более продолжительное положительное влияние на эффект разделения. Вследствие большего сродства ионов РЗЭ к катиониту по сравнению со сродством ионов Ni^{2+} и Co^{2+} колич. удаление Pr и Nd из колонки возможно лишь после полного элюирования ионов Ni^{2+} и Co^{2+}. А. Горюнов

46390. Исследование в области качественного неорганического анализа. IV. Открытие четырехвалентного олова. Бейли, Даусон, Гаррисон, Уэст (Studies in qualitative inorganic analysis. IV. A test for the detection of tin IV. Bailey D., Dowson W. M., Harrison R., West T. S.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 137—139 (англ.; рез. нем., франц.)

Описана высокочувствительная р-ция для открытия Sn^{4+} с помощью N-бензоилфенилгидроксиламина (I). К 4 каплям анализируемого р-ра прибавляют 4 капли 30%-ного р-ра винной к-ты (для маскирования Sb), разбавляют 4—5 каплями воды и прибавляют 6 капель 1%-ного р-ра I и 50%-ной CH_3COOH. Появление белого осадка указывает на присутствие Sn^{4+}. Чувствительность р-ции максимальна в среде 0,6 н. HCl и составляет 0,03 *мг/мл* Sn. В условиях проведения качеств. анализа по обычной схеме описанная р-ция специфична в присутствии элементов, сульфиды которых растворяются в щелочах. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 46364. А. Немодрук

46391. Определение свинца в молибденовых концентратах и промпродуктах. Кедрова Ю. К., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 21—28

Pb в продуктах, содержащих значительные кол-ва сульфидного Mo и не содержащих Ba, определяют следующими методами: при содержании в продуктах от сотых долей процента до 5% Pb — полярографич. методом без предварительного отделения Pb, при содержании Pb от сотых долей процента и выше — хроматным методом с осаждением Pb в слабоазотнокислом р-ре и осаждением в ацетатном буферном р-ре (после выделения Pb в форме $PbSO_4$) и при содержании $\geqslant$0,5% Pb — молибдатным методом. Для продуктов, содержащих Ba, используют только хроматный метод с осаждением Pb в слабоазотнокислом р-ре. При наличии в анализируемых продуктах окисленных форм Mo применяют полярографич. метод с предварительным выделением Pb в форме $PbSO_4$ или основной соли совместно с $Fe(OH)_3$. При анализе проб, содержащих до 5% Pb, и в отсутствие окисленного Mo следует предпочесть полярографич. метод после растворения навески в HCl (2 : 1) как наиболее простой и скорый. Резюме автора

46392. Колориметрическое определение ванадия в бокситах и красном шламе. Залесская С. В., Тр. Горьковск. политехнич. ин-та, 1957, **13**, № 5, 90—93

Для определения V в бокситах и красном шламе применен метод Виноградова (Докл. АН СССР. Сер. А, 1931, 10), основанный на р-ции образования желтой формы фосфоровольфрамванадиевого комплекса. Установлено, что лучшим плавнем для переведения анализируемого в-ва в р-р является NaOH; отделения SiO_2 не требуется. При определении V 1 *г* пробы сплавляют с 5 *г* NaOH, выщелачивают водой (50 *мл*), фильтруют, промывают 0,5%-ным р-ром Na_2CO_3 и фильтрат разбавляют водой до 100 *мл*. 25 *мл* полученного р-ра нейтрализуют 6 н. р-ром H_2SO_4 по метиловому оранжевому, добавляют 3 *мл* избытка 6 н. H_2SO_4, 0,5 *мл* 1%-ной H_2O_2 при перемешивании, 4%-ный р-р $KMnO_4$ по каплям до появления малиновой окраски; выдерживают 25 мин., прибавляют по каплям 1%-ный р-р $NaNO_2$ до обесцвечивания р-ра, 1 каплю избытка р-ра $NaNO_2$, 2 *мл* H_3PO_4 (1 : 2) и 1 *мл* 15%-ного р-ра Na_2WO_4, разбавляют водой до 50 *мл* и окраску полученного р-ра сравнивают с окраской стандартного р-ра NH_4VO_3, содержащего 0,01 *мг/мл* V. Получены удовлетворительные результаты. Ф. Линкова

46393. Быстрый спектрофотометрический метод определения малых количеств ванадия в природных водах. Найто, Сугавара (A rapid spectrophotometric method for determination of a minute amount of vanadium in natural waters. Naitô Hideo, Sugawara Ken), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 7, 799—800 (англ.)

Улучшен ранее описанный (РЖХим, 1955, 21040) метод определения V, основанный на соосаждении V с $Fe(OH)_3$, отделении V от соосадителя и других со-

путствующих элементов и фотометрировании комплекса V с оксихинолином в *н*-амиловом спирте. Основное улучшение первоначального метода состоит в упрощении стадии отделения V от соосадителя. Для этой цели авторами использована способность Fe^{3+} (а также Al^{3+}) удерживаться даже в сильно щел. р-рах тартрата без образования $Fe(OH)_3$ (или соответственно $Al(OH)_3$) при низких т-рах (ниже комнатной т-ры) и осаждаться в форме $Fe(OH)_3$ (или $Al(OH)_3$), оставляя V в р-ре, при нагревании. Установлено, что соосаждение V с $Fe(OH)_3$ происходит количественно только при pH 9,6. Если кол-во вводимого Fe$\leqslant$ 5 *мг*, то отделение V от соосадителя возможно без добавления тартрата. Определению V улучшенным методом не мешает присутствие $\leqslant$50 *мг* Al, $\leqslant$10 *мг* Mn или Zn, $\leqslant$1 *мг* Cd, Bi, Cu, Ag, Hg, Sn, Se, W, Mo и Ti.

Р. Моторкина

46394. **Разделение ниобия и тантала в среде щавелевой и соляной кислот с применением анионитов.** Спекке, Хосте (De scheiding niobium-tantaal in chloro-oxalaat milieu op anionuitwisselaar. Speecke A., Hoste J.), Meded. Vlaamse chem. verenig, 1957, 19, № 6, 190—198 (флам.)

При помощи изотопов Nb^{95} и Ta^{182} изучена возможность разделения Nb и Ta в среде $H_2C_2O_4$ и $H_2C_2O_4$ — HCl на анионите дауэкс-2 (100—200 меш). Установлено, что в среде $H_2C_2O_4$ разделение Nb и Ta практически не происходит. При элюировании смесью 0,5 *M* $H_2C_2O_4$ и 1 *M* HCl в первую очередь вымывается количественно Nb, а при элюировании смесью 0,01 *M* $H_2C_2O_4$ и 2 *M* HCl сначала вымывается количественно Ta. Константы распределения Nb и Ta в 1-м случае соответственно равны 74,2 и 181, а во 2-м случае 11,2 и 5,7. Изучена также зависимость величины констант распределения Nb и Ta от pH (при постоянной конц-ии $H_2C_2O_4$), от конц-ии $H_2C_2O_4$ (при постоянном pH) и от конц-ии HCl (при постоянной конц-ии $H_2C_2O_4$).

Н. Туркевич

46395. **К вопросу об определении ниобия и тантала в рудах.** Назаренко И. И., Тр. Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редк. элементов АН СССР, 1957, вып. 1, 188—194

Установлено, что для колич. выделения Nb таннином перед фотометрич. определением Nb в рудах роданидным методом целесообразно применять соосаждение с желатиной (анализируемую пробу после разложения смесью $HF + H_2SO_4$ обрабатывают 1%-ным р-ром таннина в 5%-ной HCl с добавлением 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины). При анализе руд, содержащих 0,001—0,1% Nb, достаточно однократной обработки таннином, при определении Ta (0,001—0,02%) с помощью пирогаллола необходима 2-кратная обработка таннином, так как определению Ta в этом случае мешает присутствие Ti. Приведены результаты анализа большого числа образцов минералов, руд и искусств. смесей.

Р. Моторкина

46396. **Исследование в области пламенного спектрального анализа. VII. Определение хрома.** Икэда (Ikeda Shigero), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1228—1232 (японск.)

См. РЖХим, 1957, 71098. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 46384.

46397. **Открытие и определение урана. Часть II. Спектрофотометрическое исследование.** Рао, Рао (Estimation of uranium. Part II. A spectrophotometric study. Rao M. Nageswara, Rao Bh. S. V. Raghava), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 5, 356—358 (англ.)

Установлена возможность применения 2-нафтол-1-сульфоновой к-ты (I) для фотометрич. определения U. Максимум светопоглощения комплекса U с I находится в области 400—440 *мμ*; оптимальное значение pH 4,0—4,5. Закон Бера соблюдается до конц-ии UO_2^{2+} 11,7 *мг* в 50 *мл*. Состав комплекса характеризуется соотношением $UO_2 : I = 1 : 1$. Определению U мешает присутствие V и больших кол-в Th (> 32 *мг* ThO_2); не мешают Ca и Be. Приведены результаты сравнения свойств комплексов U с I, R-солью и нитрозо-R-солью. Часть I см. РЖХим, 1955, 11874.

Р. Моторкина

46398. **Титриметрический метод микроопределения урана и его применение в анализе сплавов на основе висмута.** Милнер, Барнетт (The micro volumetric determination of uranium with application to bismuth base alloy analysis. Milner G. W. C., Barnett G. A.), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 2, 220—225 (англ.; рез. нем., франц.)

Так как Bi и Fe мешают титриметрич. определению микрограммовых кол-в U в сплавах, то необходимо предварительное отделение этих элементов от U. Для этого р-р 1 *г* анализируемого сплава в 50%-ной HNO_3 выпаривают досуха со смесью, состоящей из 85% (по объему) HBr и 15% Br_2 и содержащей 2 *г/л* KBr; Bi при этом улетучивается в форме $BiBr_3$. Остаток растворяют в 2—3 каплях конц. H_2SO_4, разбавляют водой до получения р-ра с pH 2, восстанавливают Fe(3+) до Fe(2+) в присутствии нескольких кристалликов *о*-фенантролина насыщ. водным р-ром SO_2 и отделяют U ионным обменом на микроколонке, заполненной анионитом деацидит FF крупностью 40—60 меш в SO_4^{2-}-форме. U задерживается на колонке, а Fe проходит в фильтрат. После промывания колонки разб. р-ром H_2SO_4 с pH 2 (для удаления остатков Fe) U элюируют из колонки 10%-ной HCl. Элюат выпаривают досуха с конц. H_2SO_4 для разрушения органич. в-ва, извлеченного из колонки, остаток растворяют в двух каплях конц. H_2SO_4, полученный р-р пропускают с помощью < 2 *мл* 10%-ной HCl через Pb-микроредуктор, промывают 10%-ной HCl (1 *мл*) и в вытекающем р-ре определяют U(4+) титрованием 0,05 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии 0,04 *мл* 0,001 н. р-ра ферроина и 1 капли 20%-ного р-ра железоаммиачных квасцов в 5%-ной H_2SO_4. Ошибка определения ~ 100 γ U составляет ± 1%. Определяемый минимум ~1 γ U. Метод применим для анализа сплавов, содержащих 0,005—0,1% Bi. Zr и Th определению U не мешают.

А. Горюнов

46399. **Разделение двух- и трехвалентного железа методом хроматографии на бумаге.** Сас, Кин, Зачко (Vas (II) és vas (III) elválasztása papírkromatográfiás eljárással. Szász György, Khin László Zacskó Mária), Acta pharmac. hung. 1957, 27, № 6, 257—262 (венг.; рез. нем.)

Описан метод хроматографич. разделения Fe^{2+} и Fe^{3+} без применения атмосферы инертного газа и других предосторожностей. В качестве р-рителя используют смесь *н*-бутиловый спирт — 35%-ная HCl — вода (50 : : 5 : 15); бумагу «Macherey-Nagel 214» предварительно очищают от примесей Fe с помощью того же р-рителя. Хроматографируют в течение 8—9 час. при 18—22°. В качестве окрашивающего реактива используют Na_2S; пятно Fe^{2+} зеленовато-черного, а пятно Fe^{3+} серо-черного цвета. Открываемый минимум любого из этих ионов 0,2 γ в присутствии 200 γ (нередко даже 500 γ) другого иона. Присутствие Ag, Pb, Cu, Bi, As не мешает хроматографированию Fe^{2+} и Fe^{3+}. Приведены R_f для Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ag, Pb, Cu, Bi и As в присутствии большого кол-ва анионов (Cl^-, Br^-, J^-, ClO_3^-, NO_2^-, NO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, MnO_4^-, CN^-, SCN^-, $H_2PO_2^-$, AsO_4^- и H_2O_2).

И. Криштофори

46400. **Открытие трехвалентного железа методом сплавления с салицилальдоксимом.** Оливейра-

Медич (Fusion test for iron (III) employing salicylaldoxime. Oliveira Meditsch Jorge de), Chemist — Analyst, 1957, 46, № 3, 69 (англ.)

Описан метод открытия Fe^{3+} по возникновению фиолетовой окраски при сплавлении солей Fe^{3+} с салицилальдоксимом (I). Анализируемое в-во смешивают с 0,1 *г* I в микротигле, нагревают до 100° на водяной бане (т. пл. I + 57°) и охлаждают. Возникновение фиолетовой окраски при охлаждении плава свидетельствует о присутствии Fe^{3+} (плав чистого I при охлаждении приобретает бледно-желтую окраску). Чувствительность метода 0,5 γ Fe. Мешают Ni, U, Mo, Ce и Bi (образуют окрашенные плавы в тех же условиях). Р. Моторкина

46401. Определение железа. Русин Н. М., Рабинович В. Ф., Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-т санитарии и гигиены, 1957, № 10—11, 66—67

Описан один из вариантов визуального колориметрич. метода определения Fe в форме роданидного комплекса в пищевых продуктах. 5—10 *г* анализируемого в-ва сжигают, золу 2 раза выпаривают с 5 *мл* 10%-ной HCl, сухой остаток растворяют в воде и разбавляют водой до 50 *мл*. 5—10 *мл* полученного р-ра фильтруют в цилиндр Генера, добавляют 50 *мл* воды, 1 *мл* HCl (уд. в. 1,19), 3—5 капель 30%-ной H_2O_2, перемешивают, прибавляют 2 *мл* 50%-ного р-ра NH_4SCN (или KSCN), разбавляют водой до 100 *мл* и колориметрируют, сравнивая окраску полученного р-ра с окраской стандартного р-ра Fe. Стандартный р-р Fe готовят из точной навески железо-аммониевых квасцов. В присутствии PO_4^{3-} окрашенный комплекс Fe экстрагируют этиловым эфиром и определение заканчивают колориметрич. титрованием. Р. Моторкина

46402. К фотометрическому определению кобальта в форме трибутиламмонийгексароданокобальтата. Циглер, Глемзер, Прейслер (Zur photometrischen Bestimmung von Kobalt als Tributylammoniumhexarhodanokobaltat (II). Ziegler M., Glemser O., Preisler E.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 5, 358—360 (нем.)

Ранее описанный метод фотометрич. определения малых кол-в Co в форме трибутиламмонийгексароданокобальтата (РЖХим, 1957, 12083) успешно применен для определения Co в сталях, хромоникелевых и цинковых сплавах, железных колчеданах, стеклах и в окиси цинка. Zn мешает определению Co. При определении Co в окиси цинка 1 *г* пробы растворяют в конц. HCl, р-р вливают в 30 *мл* 10%-ного NaOH, нагревают до кипения, разбавляют, фильтруют, осадок промывают горячей водой, растворяют в горячей HCl (1 : 3) на фильтре, р-р выпаривают для удаления избытка HCl и далее продолжают анализ обычным образом. Продолжительность определения Co, не считая времени для растворения образцов, составляет 30 мин. Л. Горин

46403. Открытие и полуколичественное определение малых количеств кобальта в присутствии никеля. Краус, Перл-Молнар (Kis mennyiségű kobalt kimutatása és félkvantitatív meghatározása nikkel jelenlétében. Krausz Imre, Perlné Molnár Ibolya), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 12, 358 (венг.; рез. нем.)

Для открытия и полуколич. определения Co применен метод хроматографии на бумаге. В пробирку наливают р-ритель (C_2H_5OH-HCl, 9 : 1) (высота слоя р-рителя 1 *см*), в жидкость погружают один конец узкой полоски бумаги и пробирку закрывают. Применением особой формы полоски бумаги, имеющей расширенный нижний конец (8 *мм*) для лучшего всасывания р-ра и суженный верхний конец (3 *мм*) для концентрирования Co, получают отчетливые пятна. Хроматографируют 15—20 мин. без проявителя. Ярко-синее пятно Co хорошо заметно при > 10 γ Co. При <10 γ Co (до 1 γ) в р-ритель вводят 2% NH_4SCN. С помощью стандартных хроматограмм возможно полуколич. определение Co (5—100 γ Co в присутствии 5—1000 γ Ni). Ошибка определения ±5 γ. И. Криштофори

46404. Диаллилдитиокарбамидогидразин (далзин) как аналитический реактив. Фотометрическое определение палладия. Датт, Сен-Сарма (Diallyldithiocarbamidohydrazine (Dalzin) as an analytical reagent: colorimetric determination of palla dium. Dutt N. K., Sen Sarma K. P.), Sci. and Culture, 1957, **23**, № 5, 249 (англ.)

Установлена возможность фотометрич. определения Pd с помощью диаллилдитиогидразина (далзина) (I), образующего с Pd при pH 1,2—2,6 соединение оранжевого цвета, легко экстрагирующееся хлороформом. I является новым аналитич. реактивом и пригоден для открытия и отделения различных катионов (РЖХим, 1957, 44815, 54648; 1958, 851), а также для весового определения Pd и отделения Pd от Ni при pH 3,1—4,5 в присутствии цитрата (РЖХим, 1958, 7612). Максимум светопоглощения комплекса Pd с I находится при 365 *мμ*; оптимальный pH 1,2—1,3; окраска р-ра устойчива при ⩽40°; закон Бера соблюдается при 0,4—2,0 γ/*мл* Pd. Спектрофотометрически установлено, что состав комплекса Pd с I в р-ре характеризуется соотношением Pd : I = 1 : 1, что согласуется с составом комплекса в твердом состоянии (РЖХим, 1958, 7612). Р. Моторкина

46405. Методы количественного определения содержания иридия в платине. Айрольди, Джерманьоли (Methods for quantitative measurement of iridium content in platinum. Airoldi G., Germagnoli E.), Energia nucl., 1957, **4**, № 4, 301—306 (англ.; рез. итал.)

После облучения ~150 *мг* образца очень чистой (99,999%) Pt в течение 7 дней потоком тепловых нейтронов мощностью 1,0—1,1 · 10^{12} *нейтрон/см²/сек* сначала наблюдается быстрый спад индуцированной активности, принадлежащей короткоживущим изотопам Pt (главным образом Pt^{197}), а затем распад с $T_{1/2}$ 3—4 дня, относящийся к изотопам Pt^{195} и Au^{199} (дочерний изотоп Pt^{199}) и, наконец, через 20—30 дней после окончания облучения — значительно более медленный распад, принадлежащий Ir^{192} с $T_{1/2}$ 74,4 дня (идентифицированной по энергиям γ-линий). Никаких других активностей, вызванных примесями, не обнаружено. Все измерения активности производили с помощью сцинтилляционного γ-спектрометра с цилиндрич. кристаллом NaJ(Tl) диам. 3,75 *см* и высотой 2,5 *см*. Энергии γ-спектра определяли с помощью 10-канального анализатора. Для определения Ir в платине применены 2 независимых метода, 1-й из них заключается в сравнении величин γ-активностей, принадлежащих Ir^{192} и Au^{199}, а 2-й основан на измерении абс. величины γ-активности, принадлежащей Ir^{192}. Оба метода требуют знания схем распада изотопов Ir^{192} и Au^{199}, а также сведений о коэф. конверсии и интенсивностях γ-линий. Вычисления показали, что оба метода приводят к практически одной и той же величине отношения N_{Ir}/N_{Pt} (N — число атомов), равной $1{,}12 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}13 \cdot 10^{-5}$ соответственно, что рассматривается авторами как косвенное подтверждение правильности принятого значения поперечного сечения захвата нейтронов для процесса Pt^{198} (n, γ) Pt^{199}. Единственным источником систематич. ошибок авторы считают недостаточно точное (±30%) значение поперечного сечения активации Ir^{192}, вследствие чего они за окончательный результат принимают величину содержания Ir в исследованном образце платины, равную $(1{,}18 \pm 0{,}34) \cdot 10^{-5}$. Определяемый минимум для отно-

шения N_{Ir}/N_{Pt}, по мнению авторов, составляет 10^{-9}—10^{-10}. Отсутствие активности, принадлежащей Os^{185} с $T_{1/2}$ 94,7 дней, говорит о полном отсутствии этого элемента в анализируемом образце платины; короткие $T_{1/2}$ изотопов Rh, Ru и Pd не позволяют сделать в отношении этих металлов никаких определенных заключений. А. Горюнов

46406. **Оценка точности метода определения углерода в стали. Людвицкая** (Wyznaczanie precyzji metody oznaczania węgla w stali. Ludwicka A.), Normalizacja, 1957, 25, № 10, 493—495 (польск.)

По инициативе Института металлургии железа (Польша) произведено определение C в стали (использованы образцы стали с содержанием 1,14; 0,80; 0,44 и 0,27% C) в соответствии с польским стандартом PN/H 0,4010 (1953 г.) в 5 лабораториях (в том числе в лабораториях металлургич. з-дов). Методом статистич. анализа установлено, что значения σ^2, σ и 3σ для отдельных лабораторий составляют соответственно 0,0000549; 0,0074 и 0,222, а для отдельных аналитиков 0,0000304; 0,0055 и 0,0165. Указанный стандарт оценен как удовлетворительный. При анализе рекомендуется предварительно производить тщательную калибровку бюреток для измерения объема CO_2. Т. Леви

46407. **К определению углерода методом сожжения в нелегированных сталях. Булен, Жодон** (Remarque sur le dosage du carbone par combustion des aciers non alliés. Boulin R., Jaudon E.), Chim. analyt., 1957, 39, № 12, 463—466 (франц.)

На основе статистич. изучения результатов измерений при различных т-рах печи для сожжения (1200—1400°) и при различной скорости выделения газообразных продуктов сожжения (200—600 *мл/мин*) установлено, что оптимальная т-ра печи (приведена схема печи) при определении C в нелегированных сталях составляет 1275°, а оптимальная скорость выделения газообразных продуктов, измеренная на выходе из поглотителей (приведена схема расположения поглотителей), составляет $\leqslant$400 *мл/мин* (но $>$ 200 *мл/мин*). Продолжительность промывания системы по окончании сожжения 10 мин., измерение объема CO_2 целесообразно начинать через 5 мин. после введения в печь навески стали. Т. Леви

46408. **Об одной из причин ошибок при определении азота в специальных сталях методом мокрого сожжения. Кастро, Альман, Пуссарден** (Sur une cause d'erreur dans le dosage par voile humide de l'azote dans les aciers speciaux. Castro René, Allemand Jacques, Poussardin René), Analyt. chim. acta, 1957, **17, № 6, 530—534** (франц.; рез. нем., англ.)

Установлено, что причиной завышения результатов при определении N по методу Кьельдаля в сталях является одновременное присутствие примесей NO_3^- в HCl, используемой для растворения сталей, и даже незначительных кол-в Mo (десятитысячные доли) в анализируемой стали. Для проверки пригодности HCl в качестве р-рителя сравнивают кол-ва N, найденные в электролитич. железе в отсутствие и в присутствии Mo (~0,1%). При существенном расхождении между полученными результатами HCl следует подвергнуть дистилляции. Т. Леви

46409. **Определение азота аммонийных солей формалиновым методом. Конторович Л. М., Соловьева И. Г., Левченко Г. Т.,** Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 243—245

Установлено, что формалиновый метод определения аммиачного N, основанный на титровании свободной к-ты, образующейся при обработке аммонийной соли формалином (I), дает заниженные результаты (в среднем на 0,65%). Указанная ошибка обусловлена образованием HCOONa при нейтр-ции I р-ром NaOH, который при последующем разбавлении гидролизуется с выделением свободного NaOH, вследствие чего уменьшается расход NaOH на титрование выделяющейся в р-ции к-ты. Для устранения этой ошибки предложена следующая методика. 10—15 *мл* I разбавляют водой до 100 *мл*, прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют 0,5 н. р-ром NaOH; в полученном нейтр. р-ре растворяют навеску анализируемого в-ва и через 1—2 мин. титруют 0,5 н. р-ром NaOH. Правильность получаемых результатов подтверждена анализом х. ч. NH_4NO_3. А. Немодрук

46410. **Цветная реакция нитратов с кетоном Михлера. Малован** (Color test for nitrates employing Michler's ketone. Malowan Lawrence S.), Chemist-Analyst, 1957, **46, № 3, 67** (англ.)

Описан специфич. метод открытия NO_3^- в неорганич. и органич. в-вах, основанный на образовании желтой окраски при взаимодействии кетона Михлера (4,4'-*бис* (диметиламино)-бензофенона) (I) с NO_3^- в присутствии конц. H_2SO_4. 25 *г* I в пробирке растворяют в 1 *мл* конц. H_2SO_4, вводят анализируемую пробу, нагревают 5 мин. на водяной бане при 80° и разбавляют водой до 20 *мл*. В присутствии NO_3^- появляется ярко-желтая окраска со слабо зеленой флуоресценцией; иногда образуется желтый осадок. Р-цию можно выполнять также капельным способом; в этом случае к нескольким *мг* I на капельной пластинке прибавляют 3 капли конц. H_2SO_4, 1 *мг* анализируемой пробы и через несколько мин.—1 *мл* воды. Мешающее влияние NO_2^- устраняют добавлением мочевины. ClO_3^-, ClO_4^-, JO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, H_2O_2, Hg и Cu не мешают. Р. Моторкина

46411. **Спектрофотометрическое определение нитрита. Леко, Шапер** (Спектрофотометриско одређивање нитрита. Леко Александар, Шапер Радомир П.), Гласник Хем. друштва, 1957, 22, № 3, 161—165 (сербо-хорв.; рез. англ.)

При взаимодействии NO_2^- с диметиланилином (I) образуется окрашенный в желтый цвет *п*-нитрозодиметиланилин, пригодный для спектрофотометрич. определения NO_2^-. К анализируемому р-ру ($\geqslant 2\cdot 10^4$ *г* NO_2^-) прибавляют 10 *мл* ~ **6,5 н.** HCl и 1 *мл* ~ 2%-ного р-ра I (2,5 *мл* I, уд. в. 0,955, растворяют в 100 *мл* воды и прибавляют 5 *мл* HCl, уд. в. 1,18), разбавляют водой до 50 *мл* и через ~20 мин. спектрофотометрируют при 460 *мμ* в 10-*мм* кювете. Окраска р-ра устойчива в течение 40 мин. после прибавления р-ра I. При $2{,}5\cdot 10^{-5}$—$20\cdot 10^{-5}$ *г* NO_2^- ошибка определения составляет $\pm 0{,}3\cdot 10^{-5}$ *г*. Т. Леви

46412. **Косвенное определение фосфора методом УФ-спектрофотометрии. Льюк, Болц** (Indirect ultraviolet spectrophotometric determination of phosphorus. Lueck C. H., Boltz D. F.), Analyt. Chem., 1958, **30, № 2, 183—185** (англ.)

Описан метод, основанный на измерении при 230 *мμ* светопоглощения молибдата, который образуется при разложении фосфоромолибденовой гетерополикислоты (I) после экстрагирования I смесью органич. р-рителей и реэкстрагирования аммиачным буферным р-ром. Изучено светопоглощение I и других компонентов р-ции, устойчивость р-ров, а также условия проведения р-ции (влияние конц-ии P, H+ и Na_2MoO_4, т-ры, природы р-рителя и посторонних ионов). Установлено, что закон Бера соблюдается при 0,05—0,6 ч. P на 1 млн., оптимальная конц-ия H+ 0,9—1,6 н. (по $HClO_4$), необходимое кол-во Na_2MoO_4 — 5 *мл* 10%-ного р-ра. При определении P к анализируемой пробе (0,065 *мг* P) прибавляют 5 *мл* 72%-ной $HClO_4$ (конечная конц-ия к-ты при разбавлении до 50 *мл* должна быть 1,2 н.), разбавляют водой до 45 *мл*, прибавляют 5 *мл* 10%-ного

р-ра $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, перемешивают, выдерживают 5—10 мин., переносят в делительную воронку емк. 125 *мл*, экстрагируют I смесью (5 : 1) этилового эфира и изобутилового спирта (40 *мл*) в течение 30—60 сек., отделяют и отбрасывают водн. слой. Слой органич. р-рителей промывают р-ром $HClO_4$ (1 : 10), а носик воронки — водой, прибавляют 30 *мл* 1 *М* аммиачного буферного р-ра (53,5 *г* NH_4Cl + 70 *мл* конц. NH_4OH + + вода до 1 *л*), встряхивают 15—30 сек., переносят водн. слой в мерную колбу емк. 100 *мл*, повторяют реэкстрагирование порцией буферного р-ра 15 *мл*, разбавляют р-р до метки и фотометрируют при 230 $m\mu$ в 1-*см* кювете, используя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта. Оптич. плотность р-ров не изменяется в течение 6 недель. Присутствие < 500 ч. CH_3COO^-, Al^{3+}, NH_4^+, Br^-, Ca^{2+}, Cl^-, Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, $Cr_2O_7^{2-}$, F^-, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, MoO_4^{2-}, Ni^{2+}, $C_2O_4^{2-}$, ClO_4^-, MnO_4^-, Ag^+, SO_4^{2-}, VO_3^- и Zn^{2+}, < 200 ч. NO_3^- и < 20 ч. WO_4^{2-} на 1 млн. не мешает определению. AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, GeO_3^{2-}, NO_2^- и SiO_3^{2-} необходимо удалять. Описанный метод является наиболее чувствительным методом определения PO_4^{3-} с использованием гетерополикислот: мол. коэф. экстинкции молибдата при этом методе 57400 (мол. коэф. экстинкции синей формы I 26 800, а желтой формы I 24400). При определении P в семи образцах, содержащих по 0,2 ч. P на 1 млн., стандартное отклонение не превышало 1,4%. Р. Моторкина

46413. Прямое титриметрическое определение фосфатов. II. Ванча, Волушнюк (Contribuţii la dozarea volumetrică directa ă fosfaţilor. II. Vancea Marin, Voluşniuc Maria), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 89—92 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан титриметрич. метод определения PO_4^{3-} пригодный для серийного анализа фосфатных удобрений. PO_4^{3-} титруют азотнокислым р-ром $Bi(NO_3)_3$ в среде ацетатного буферного р-ра $CH_3COOH + CH_3COONa$. Конечную точку титрования определяют по переходу окраски индикатора — дитизона (хлороформный р-р) — от зеленой в устойчивую светло-серую, соответствующую началу образования внутрикомплексного соединения Bi с дитизоном после колич. осаждения $BiPO_4$. Методика титрования PO_4^{3-} р-ром $Bi(NO_3)_3$ в общих чертах сходна с методикой титрования PO_4^{3-} р-ром $(CH_3COO)_2Pb$, описанной в сообщении I (РЖХим, 1958, 43051). Б. Маноле

46414. Хроматография полифосфатов в восходящем потоке. Берг (Ascending chromatography of polyhosphates. Berg George G.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 2, 213—216 (англ.)

Изучено влияние различных факторов на разделение смесей ортофосфата аммония (I), тетранатрийпирофосфата (II), триполифосфата натрия (III), тетраполифосфата натрия (IV), триметафосфата натрия (V), тетраметафосфата натрия (VI), соли Грэма (VII) и ряда полифосфатов (ПФ) со средней длиной цепи *n* от 11 до 65 методом восходящей хроматографии на бумаге. Для высших ПФ лучшее разделение достигается при применении метилового, *н*-бутилового и *трет*-амилового спиртов и их смесей, для низших ПФ выгоднее применять водн. изопропиловый спирт. В кислых р-рах величина R_f растет с уменьшением *n*, с уменьшением pH и с уменьшением конц-ии спирта. Для отделения циклич. ПФ от линейных автор рекомендует щел. р-рители. Разработана стандартная методика для разделения ПФ с $\bar{n} \leqslant 4$, дающая воспроизводимые значения R_f при условии, что применяемая бумага выдержана в парах р-рителя перед опытом. Для стандартного кислого р-рителя: 65 ч. изопропилового спирта, 20 ч. воды, 5 ч. 89%-ной муравьиной к-ты, 0,1 ч. 28%-ного NH_3, оттитрованного $Cl_3C \cdot COOH$ до pH 1,4, R_f I — VII равны 0,70; 0,55; 0,41; 0,29; 0,24; 0,08; 0,0. Для щел. р-рителя: 50 ч. метанола, 10 ч. *н*-бутанола, 22 ч. воды, 18 ч. 28%-ного NH_3, оттитрованного 25%-ной HCOOH до pH 11,4, R_f равны 0,44; 0,22; 0,17; 0,18; 0,81; 0,68; 0,0. И. Слоним

46415. Комплексонометрическое определение висмута. Применение в контроле медикаментов. Дельга, Шторк (Dosage complexométrique du bismuth. Applications au controle des médicaments. Delga Jean, Storck Jacques), Ann. pharmac. franç., 1957, 15, № 5, 299—303 (франц.)

При комплексонометрич. определении Bi в качестве индикатора титрования в кислой среде употребляют $CS(NH_2)_2$, образующую с Bi^{3+} при pH 1,5—2,2 комплексное соединение, окрашенное в интенсивный желтый цвет и менее устойчивое, чем комплексное соединение Bi^{3+} с комплексоном III (I). В качестве буферного р-ра (БР) употребляют смесь 7,505 *г* глицина, 5,85 *г* NaCl и 20 *г* $CS(NH_2)_2$, разбавленную до 1 *л* водой. Для определения Bi в присутствии $CaCO_3$, MgO, $NaHCO_3Al(OH)_3$ навеску (30—80 *мг* Bi) растворяют в 2 *мл* 10 н. HNO_3, добавляют 40 *мл* БР, 5 *мл* 2,9 н. NH_4OH и титруют 0,05 *М* р-ром I до исчезновения желтой окраски. В присутствии большого кол-ва органич. в-в, маскирующих изменение окраски или меняющих pH р-ра, навеску (30—60 *мг* Bi) прокаливают, остаток растворяют в конц. HNO_3, р-р выпаривают для удаления нитрозных паров, остаток растворяют в 20 *мл* 10 н. NHO_3, переносят из тигля в колбу при помощи нескольких порций БР (всего 40 *мл*) и титруют р-ром I. Расхождение с результатами гравиметрич. метода незначительно. Т. Леви

46416. Фотометрическое определение двуокиси серы в солоде и пиве на основе реакции комплексообразования с тетрахлоромеркуроатом натрия. Битч, Эцел (Colorimetric determination of sulfur dioxide from malt and beer by complexing with sodium tetrachloromercurate (II). Beetch E. B., Oetzel L. I.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 12, 951-952 (англ.)

Разработан метод, основанный на отгонке SO_2 с поглощением р-ром $Na_2[HgCl_4]$ (I) и образованием прочного дисульфитомеркуроатного комплекса и на последующем фотометрировании окраски, возникающей при прибавлении к этому комплексу *n*-розанилинформальдегидного реактива (II). 300 *г* пива (или 50 *г* солода + ~300 *мл* воды), продувают в течение 5 мин. азотом (для удаления O_2), затем вводят 20 *мл* конц. HCl, нагревают 45 мин. (пропуская N_2 со скоростью 75 *мл/мин*) и выделяющуюся SO_2 поглощают 100 *мл* р-ра I (растворяют 11,7 *г* NaCl и 27,2 *г* $HgCl_2$ в 1 *л* воды). По окончании отгонки к аликвотной порции р-ра I (2—5 *мл*) прибавляют 25 *мл* р-ра II (20 *мл* 0,1%-ного р-ра *n*-розанилина разбавляют ~100 *мл* воды, прибавляют 30 *мл* конц. HCl и разбавляют водой до 500 *мл*) и 2 *мл* 2%-ного р-ра CH_2O, через 7 мин. (необходимых для полного развития окраски) разбавляют водой до 100 *мл* и измеряют экстинкцию полученного р-ра при 560 $m\mu$ в 1-*см* кювете. Окраска р-ра устойчива в течение 4 мин., после чего постепенно ослабляется (в течение 1 часа на 2%). При определении 1—75 γ SO_2 ошибка составляет $\leqslant 5\%$. А. Немодрук

46417. Фотометрическое определение фтора. Гунц, Арен (Dosage colorimétrique du fluor. Gunts A. A., Arene M., M-lle), Chim. analyt., 1958, 40, № 2, 39—42 (франц.)

Изучен фотометрич. метод определения F, основанный на обесцвечивании окрашенного соединения Th с ализариновым красным (I) при действии F^-. Установлено, что оптич. плотность окрашенного р-ра зависит от конц-ии ионов H^+, Th^{4+}, F^- и I. Рекомендо-

вана следующая методика. К 100 *мл* подкисленного дистиллята, содержащего 1 γ/*мл* F^- (если конц-ия F^- ниже, то дистиллят подщелачивают и выпаривают в Ag- или Pt-чашке), прибавляют титрованный р-р I (20—60 *мг/л*), буферный р-р (состоящий из наполовину нейтрализованного 0,02 н. $CH_2ClCOOH$; pH 2,9—3) и р-р Th, разбавляют до определенного объема и фотометрируют. Чувствительность метода 1 γ/*мл*.

Ф. Линкова

46418. **Фотометрические методы определения фтора. II. Определение фтора с помощью 2,4-диоксиацетофенона и трехвалентного железа.** **Лян Шу-цюань, Се Гуан-хуа** (Liang Shu-chuan, Hsieh Kuang-hua), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 5, 377—384 (кит.; рез. нем.); Scientia sinica, 1957, **6**, № 6, 1039—1047 (англ.); Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1957, № 19, 588 (кит.)

Изучен ранее описанный (РЖХим, 1955, 7670) метод определения F с помощью 2,4-диоксиацетофенона (I) и Fe^{3+}. Оптимальный pH 1,95—2,5. С уменьшением конц-ии Fe^{3+} границы применимости метода суживаются, а чувствительность увеличивается: в присутствии 1,0; 0,75 и 0,5 *мг* Fe^{3+} определяемая конц-ия F^- составляет соответственно 0,02—1,0; 0,01—0,5 и 0,005—0,2 *мг* на 100 *мл* р-ра, а чувствительность 0,2; 0,1 и 0,05 *мг/л*. Присутствие 0,1 *г* NaCl, 0,2 *г* $NaNO_3$, 2 *мг* Na_2SO_4 в 100 *мл* р-ра не мешает. S^{2-}, CHO_3^-, CN^-, Ti(4+) и Zr(4+) должны отсутствовать. Максимум светопоглощения комплекса Fe^{3+} с I находится при ~470 *мμ*; соотношение Fe^{3+} : I в комплексе равно 2 : 3. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 74703.

А. Петренко

46419. **Фотоколориметрический метод определения фтора в цинковых концентратах и электролитах с применением торий-ализаринового лака.** **Гурьев С. Д., Иоффе В. П.**, Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 61—66

Описан метод, основанный на обесцвечивании окрашенного в красный цвет соединения Th с ализариновым красным при действии F^-. Установлено, что максимум светопоглощения окрашенного р-ра лежит при 530 *мμ*; окраска устойчива в течение 4 час. При определении Th в Zn-концентратах 0,5—1 *г* пробы сплавляют в Fe-тигле с 3—5 *г* Na_2O_2, плав выщелачивают водой (20—30 *мл*), переносят вместе с осадком в дистилляционную колбу, вводят 0,1—0,2 *г* кварца или ферросилиция, несколько капель р-ра фенолфталеина и колбу закрывают пробкой, в которую вставлены термометр и капельная воронка. В колбу через воронку при охлаждении добавляют сначала разб. H_2SO_4 (1 : 1) до обесцвечивания р-ра, а затем конц. H_2SO_4 до конц-ии H_2SO_4 в р-ре 1 : 1. Соединяют отводную трубку колбы с вертикальным холодильником и нагревают при 140—160° до получения 100 *мл* дистиллята, который нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH по фенолфталеину, выпаривают до 20—40 *мл*, фильтруют и разбавляют водой до определенного объема. 1—5 *мл* полученного р-ра переносят в цилиндр емк. 50 *мл*, разбавляют водой до 30—40 *мл*, прибавляют 5 *мл* р-ра ализаринового красного (0,092 *г/л*), 1 каплю 0,3 н. HNO_3, доливают водой до метки, перемешивают, прибавляют 5 *мл* Th-реактива (11 *г* Na_2SO_4 + 22,5 *мл* 85%-ной HCOOH + 52 *г* HCOONa + 0,26 *г* $Th(NO_3)_4$ в 500 *мл* р-ра; pH 3,5), перемешивают и через 30 мин. фотометрируют в 50-*мм* кювете с зеленым светофильтром, используя в качества р-ра сравнения р-р контрольного опыта. При определении F^- в электролитах 50 *мл* анализируемого р-ра помещают в дистилляционную колбу и далее продолжают анализ, как описано выше. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты.

Ф. Линкова

46420. **Автоматическое титрование микроколичеств хлоридов методом конвекционной амперометрии.** **Жюльяр** (Automatic titration of micro amounts of chloride by convection amperometry. Juliard André L.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 136—140 (англ.)

Описано определение Cl^- автоматич. амперометрич. титрованием р-ром $AgNO_3$ с применением электролитически активированного Ag-катода и поляризованного при 0,1 *в* донного Hg-анода. Действие автоматич. титратора основано на том, что добавление титрующего реактива приостанавливается при помощи самобалансирующегося милливольтметра-самописца, играющего роль детектора миним. тока. Электрич. цепь титратора состоит из поляризующего элемента (потенциометр на 100 *ом*, питаемый сухим элементом на 1,5 *в* и дающий регулируемое напряжение 90—180 *мв*), электролитич. ячейки и указанного милливольтметра-самописца. Перемешивание р-ра осуществляется спец мешалкой, вращающейся со скоростью 1800 об/мин. Титрующий реактив, 0,1 *M* $AgNO_3$, подается из управляемого с помощью милливольтметра-самописца шприца со скоростью 0,060 *мл/мин*. В качестве индифферентного электролита служит Na_2SO_4; pH титруемого р-ра устанавливается добавлением H_2SO_4 на уровне 1. Величина напряжения, накладываемого на ячейку, составляет 90—140 *мв*. Описанный метод позволяет определить 50—1000 γ Cl^- в 30—35 *мл* р-ра, содержащего 0,2—2 *г* $NaHSO_4$. Стандартное отклонение результатов 10 γ.

Н. Полянский

46421. **Полярографическое определение йода и брома на твердом аноде в минеральных водах.** **Атаманенко Н. Н., Скобец Е. М.**, Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 6, 771—776

Разработан метод, основанный на том, что при окислении Br^- и J^- в р-рах на стационарном или вращающемся Pt-электроде образуются хорошо дифференцированные полярографич. волны с четкими пиками, высота которых пропорциональна конц-иям Br^- и J^-. 0,5—1 *л* анализируемой минер. воды выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток растворяют в 10—20 *мл* воды, к 5 *мл* полученного р-ра прибавляют 15 *мл* 1 н. HCl (служащей фоном) и полярографируют. Затем добавляют стандартный р-р Br^- или J^- и снова полярографируют. Расчет кол-ва Br^- и J^- производят методом добавок. Установлено, что описанным методом легко обнаруживается 0,0001016 *г* J^- (в пересчете на J). Определено содержание Br^- и J^- в минер. водах 19 источников СССР.

А. Немодрук

46422. **Потенциометрический анализ стеклянными электродами слабых кислот при одновременном их присутствии.** **Ворсина М. А.**, Сб. научн. работ. Моск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 10, 343—352

Разработан метод определения H_2S и CO_2 при их совместном присутствии дифференциальным титрованием (ДТ) р-ром NaOH с двумя стеклянными электродами. При ДТ CO_2 на кривой ДТ получают 2 максимума: 1-й соответствует нейтр-ции 1-го H^+ H_2CO_3 (переходу в HCO_3^-), 2-й — полной нейтр-ции H_2CO_3. На кривой ДТ р-ра, содержащего H_2S и CO_2, 1-й максимум соответствует нейтр-ции 1-го H^+ H_2CO_3, 2-й — нейтр-ции 1-го H^+ H_2S. Максимум, соответствующий полной нейтр-ции H_2SO_3, выражен менее четко. Точку полной нейтр-ции H_2S на кривой ДТ с достоверностью установить не удается. При ДТ 1,36—2,085 *мл* 0,1 н. H_2SO_3 и 1,46 —12,874 *мл* 0,1 н. H_2S в общем объеме р-ра 50 *мл* с помощью 0,1035 н. NaOH ошибка определения составляет 0,34—0,53% и 0,153—0,35% соответственно.

А. Немодрук

46423. **Кулонометрическое титрование одно- и двухвалентной ртутью. Определение цианида.** **Пшибылович, Роджерс** (Coulometric titrations with

mercury (I and II). Determination of cyanide. **Przybylowicz Edwin P., Rogers L. B.**), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 65—69 (англ.)

Описан метод кулонометрич. титрования CN^- электролитически генерируемыми ионами Hg^{2+} с применением ранее описанной аппаратуры (РЖХим, 1956, 75342). При прямом титровании к 90 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 10 *мл* 0,1 н. NaOH и пропускают N_2 для удаления O_2 (во избежание окисления CN^- до цианата и Hg до HgO). Затем в этом р-ре подвергают предварительной катодной обработке индикаторный и генераторный электроды. Перед началом электролитич. выделения Hg^{2+} pH анализируемого р-ра добавлением 7,1 *г* Na_2HPO_4 доводят до оптимального значения 9,2, а затем пропускают электрич. ток при непрерывном продувании N_2 над поверхностью р-ра. Периодически прерывают электролитич. выделение Hg^{2+} и определяют потенциал индикаторного электрода; по полученной потенциометрич. кривой графич. методом находят точку перегиба. Более точным и быстрым является метод предварительного титрования, при котором в ячейку для титрования вводят 90 *мл* 0,5 н. Na_2HPO_4, пропускают N_2 и по каплям прибавляют 0,001 н. KCN, пока потенциал индикаторного электрода не достигнет —0,05 *в* по отношению к насыщ. Hg_2Cl_2-электроду; затем добавляют анализируемый р-р и титруют до такого же значения потенциала электрода. Кулонометрич. метод по точности превосходит аргентометрич. метод и позволяет анализировать $1 \cdot 10^{-5}$ н. KCN с ошибкой 1,9%. Амперометрич. титрование с вращающимся амальгамированным Au-электродом при нулевом потенциале дает отрицательную ошибку 4—7%. Н. Полянский

46424. Определение гидросульфита натрия (Dei diversi metodi d'analisi dell'idrosolfito sodico), Tinctoria, 1957, 54, № 10, 419—424 (итал.)

См. РЖХим, 1958, 952.

46425. Анализ кальцитов, доломитов, анкеритов и магнезитов в присутствии больших количеств марганца. Квапил (Rozbor vápenců dolomitů, ankeritů a magnesitů za přítomnosti větších množství manganu. **Kvapil Miroslav**), Rudy, 1957, 5, № 12, Práce výzkumn. ústavů, 1957, Příloha № 7, 4—6 (чешск.)

Описаны методики определения зольности, SiO_2, R_2O_3 (Fe_2O_3), CaO и MgO в кальцитах, доломитах, анкеритах и магнезитах. Зольность определяют прокаливанием анализируемой пробы в течение 1 часа при 1000°, SiO_2 обычным способом (после разложения пробы смесью HCl и HNO_3, отфильтровывания нерастворимого остатка и удаления из остатка SiO_2 в форме H_2SiF_6 обработкой HF), R_2O_3 осаждением гидратов окисей гексаметилентетрамином (в фильтрате после отфильтровывания нерастворимого остатка), Fe_2O_3 методом Циммермана — Рейнгардта (в осадке R_2O_3), сумму CaO + MgO комплексонометрич. титрованием в присутствии эриохромового черного Т, CaO комплексонометрич. титрованием в присутствии мурексида, MgO по разности. В присутствии $< 2\%$ Mn его маскируют триэтаноламином, при $> 2\%$ Mn отделяют экстрагированием хлороформом после добавления купраля. Т. Леви

46426. Ускоренный метод изолирования карбидной фазы в сталях. Спиридонова О. С., Безуглова Т. И., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1412—1413

Для изолирования карбидов в различных сталях применен электролит (1 н. KCl +5 *г* лимонной к-ты на 1 *л*), предложенный Н. М. Поповой (Заводск. лаборатория, 1945, 11, 10); видоизменением режима электролиза и последующей обработки карбидного осадка достигнуто значительное ускорение и упрощение метода. Продолжительность электролитич. растворения образцов сокращена до 40—60 мин. (вместо 6—8 час.) при плотности тока 0,02—0,3 *а/см²*. Установлена возможность ведения электролиза без диафрагмы и при комнатной т-ре без охлаждения. Выделенный карбидный осадок отмывают от электролита не промывкой на фильтре, а последовательным погружением образца с карбидным слоем в 6—8 стаканов (емк. 0,5 *л*) с дистил. водой, насыщенной углекислым газом (при комнатной т-ре); при таком способе промывки достигается полное удаление электролита. Карбидный осадок с образца удаляют растворением в 50%-ном р-ре NaOH при повышенной плотности тока 0,1—0,5 *а/см²* (продолжительность растворения 1—2 мин.). Результаты изолирования карбидов в образцах трех марок стали, прошедших различную термич. обработку, полученные методом Н. М. Поповой и улучшенным методом, хорошо совпадают. Ф. Судаков

46427. Анализ твердых и режущих сплавов. Штрейль (Untersuchung von Hart- und Schneidmetallen. **Streil Christa**), Chem. Technik, 1957, 9, № 11, 672—675 (нем.)

Описаны ход анализа и методы определения отдельных компонентов твердых сплавов на основе карбида W с добавками Ti, Fe, Co и Ni и на основе карбида Ti с добавками Ni, Co, Fe, Cr, V и W. Ф. Судаков

46428. Определение следовых количеств натрия и азота в алюминии. Китано, Акияма, Акияма, Одзаки (**Kitano Yukio, Akiyama Kazuichi, Akiyama Kichio, Ozaki Tsuyochi**), Кэйкиндзоку, Hight Metals, 1957, № 24, 76—81 (японск.; рез. англ.)

Изучено определение Na методами пламенной фотометрии и экстракции при нагревании и N-фотометрич. методом с реактивом Несслера. Получены кривые интенсивности излучения Na; установлено, что интенсивность фона при 589 *мμ* может быть определена на основе изучения интенсивности излучения при 580 и 600 *мμ*. Калибровочный график, построенный по солянокислым р-рам анализируемого алюминия, прямолинеен при 0—7 *γ/мл* Na. Метод экстракции при нагревании применим для определения любых кол-в Na в Al-стружках, если нагревание производить 5 раз в течение 30 мин. при 550°. При фотометрич. методе определения N с помощью реактива Несслера анализируемый р-р следует медленно выливать в р-р NaOH и фотометрирование начинать только после полной отгонки NH_3. Т. Леви

46429. Определение меди, кадмия, никеля, цинка, олова и сурьмы в металлическом титане полярографическим методом. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-т цветн. мет., 1958, № 14, 67—73

Разработан новый полярографич. метод определения ряда примесей в металлич. титане (после отделения их от основной массы Ti экстрагированием этилацетатом в форме диэтилдитиокарбаминатов). Cu, Cd, Ni и Zn полярографируют на фоне аммиачного $(NH_4)_2S$ при содержании $\geqslant 0,0005\%$ каждого металла. Sn и Sb полярографируют на фоне 6 н. р-ра HCl при содержании их $\geqslant 0,001\%$. Метод позволяет определять тысячные и десятитысячные доли процента указанных элементов в металлич. титане при навеске 1—2 *г* с применением для полярографирования полумикроэлектролизера с внешним анодом. Воспроизводимость результатов 20—25%. Резюме авторов

46430. Амперометрическое определение хрома, ванадия и марганца в титановых сплавах. Арефьева Т. В., Пац Р. Г., Сб. научн. тр. Гос. н.-и. ин-та цветн. мет., 1958, № 14, 74—79

Для определения Cr, V и Mn в Ti-сплавах использован ранее описанный метод амперометрич. определения этих элементов в легированных сталях (Бутен-

ко Ю., Беклешова Г., Заводск. лаборатория, 1950, **16**, № 6, 650), основанный на последовательном титровании р-ром Fe^{2+} суммы Cr + V + Mn (после предварительного окисления персульфатом аммония в присутствии $AgNO_3$ до CrO_4^{2-}, VO_3^- и MnO_4^-), суммы Cr + V (после разрушения MnO_4^- хлоридом Na) и одного V (после окисления перманганатом K). Установлено, что при титровании V более устойчивые результаты получаются при применении для разрушения избытка $KMnO_4$ соли Мора вместо $H_2C_2O_4$. Амперометрич. определению Cr, V и Mn не мешает присутствие 200-кратного кол-ва Ti; во избежание гидролиза Ti кислотность титруемого р-ра должна быть $\geqslant 10\%$ по объему. Не мешают также Mo и Al.

Ф. Линкова

46431. Влияние легирующих добавок на гомологичность пар спектральных линий. Спектральное исследование кинжала из гробницы Тутанхамона. Я ш е к (Der Einfluss von Legierungspartnern auf homologe Linienpaare (Spektralanalytische Untersuchung des Dolches des Tut-anch-Amon). J a s c h e k W.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 290 (нем.)

Изучен искровой спектр найденного при раскопках гробницы Тутанхамона очень ценного кинжала, изготовленного, как предполагают, из метеоритного железа. Обнаружены: Fe, Si, Co, Cr, Mo, Ni и Pg. Приближенный анализ показал, что сплав содержит 9% Si и 0,5% Cr.

Г. Кибисов

46432. Об эмиссионной микрорентгенографии металлов. Г у м а н с к и й Г. А., УзССР Фанлар Акад. ахбороти. Физ.-матем. фанлари сер., Изв. АН УзССР. Сер. физ.-матем. н., 1957, № 3, 27—37 (рез. узб.)

Исследованы процессы образования эмиссионных рентгенограмм, методика получения и анализа которых описана ранее (Gumanskij, Hutnicke listy, Z., 1952, № 6, 303). Установлено, что эмиссия из образцов большой толщины не является простой функцией атомного номера излучающего элемента, что противоречит данным Ширера (Shearer, Philos. Mag., 1922, **44**; 793) и подтверждает работы Фетте и Хольтхузена (Vette, Ann. Phys., 1930, 5, № 8, 929; Holthusen, Ascher, Acta Radiol., 1927, 8, 51). Фотоэлектронная эмиссия имеет 2 составляющие: быструю (с энергией > 30 *кэв*), но образованную комптон-электронами и первичными фотоэлектронами, и медленную (с энергией < 30 *кэв*), образованную комптон-электронами, вторичными электронами и первичными электронами (в интервале атомных номеров 30—50). Эти составляющие имеют различную зависимость от атомного номера эмиттирующего элемента и от эффективной длины волны возбуждающего излучения. Медленные электроны являются основным фактором, обеспечивающим разрешение элементов на микрорентгенограммах. При правильно выбранном режиме съемки фотометрич. анализ эмиссионных микрорентгенограмм обеспечивает разрешение элементов с разностью атомных номеров $\geqslant 4$.

Л. Смирнов

46433. Быстрый анализ щелоков, получаемых при производстве хлората калия. Л и т я н у, М е д я н у, К о с м а (Contribuţii la analiza rapidă a leşiilor de la fabricarea cloratului de potasiu. L i t e a n u C., M e d e a n u V., C o s m a M.), Rev. chim., 1957, 8, № 7, 487—489 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Щелока, получаемые при произ-ве $KClO_3$ известковым способом, содержат $CaCl_2$, $Ca(ClO)_2$ и $Ca(ClO_3)_2$. Для определения ClO^- к 10—20 *мл* 0,05—0,1%-ного р-ра метилового оранжевого прибавляют 20—25 *мл* 10%-ной H_2SO_4, нагревают до 70—80° и титруют анализируемым щелоком до перехода красной окраски р-ра в светло-желтую. В указанных условиях происходит колич. восстановление ClO^- до Cl^-. Титр р-ра метилового оранжевого устанавливают титрованием (в тех же условиях) щелоком, в котором предварительно определяют содержание ClO^- йодометрич. титрованием в уксуснокислой среде. Затем в той же пробе определяют суммарное кол-во Cl^- титрованием р-ром $AgNO_3$ по Фольгарду и по разности между найденным кол-вом Cl^- и кол-вом Cl^- от ClO^- находят исходное содержание Cl^- в щелоке. В другой пробе щелока ClO_3^- и ClO^- восстанавливают до Cl^- с помощью $FeSO_4$ в нейтр. или щел. среде при 80—90°, растворяют образовавшиеся $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ в HNO_3, кипятят и определяют общее кол-во Cl^- по Фольгарду; по разности находят кол-во Cl, соответствующее ClO_3^-. Продолжительность анализа $\leqslant 20$ мин.

Б. Маноле

46434. Определение некоторых микроэлементов почвы (Cu, Pb, Ni, Co и Mn) полярографическим и фотометрическим методами. Д у к а, С т э н е с к у (Determinarea cîtorva microelemente din sol (Cu, Pb, Ni, Co şi Mn) polarografic şi fotocolorimetric. D u c a A., S t ă n e s c u D.), Studii şi cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1-2, 75—83 (рум.; рез. русск., франц.)

Навеску анализируемый почвы (~ 5 *г*) прокаливают при 450°, обрабатывают 70%-ной $HClO_4$ (20—30 *мл*) или царской водкой с добавлением в конце 5 *мл* $HClO_4$, упаривают почти досуха на песчаной бане, прибавляют 50 *мл* 1 н. HCl, кипятят 30 мин. с обратным холодильником, фильтруют, промывают 1 н. HCl и разбавляют водой до определенного объема. Аликвотную порцию полученного р-ра, соответствующую 0,1 ч. навески, используют для фотометрич. определения Mn персульфатным методом. Оставшийся р-р обрабатывают 40%-ной лимонной к-той (5 *мл*), прибавляют конц. NH_4OH до pH ~ 9, экстрагируют Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} и некоторые другие элементы 0,03%-ным хлороформным р-ром дитизона, $CHCl_3$ отгоняют, дитизонаты и избыток дитизона разрушают обработкой смесью 70% $HClO_4$ + 30% H_2O_2 и разбавляют водой до определенного объема. Аликвотную порцию полученного р-ра, соответствующую 0,1 ч. навески, используют для фотометрич. определения Pb^{2+} дитизоновым методом. Оставшийся р-р упаривают досуха, разбавляют водой до определенного объема и полярографируют на фоне 1 *M* NH_4OH (2 *мл*) + 1 *M* NH_4Cl (2 *мл*) для определения Cu, Ni и (Co + Zn). Co^{2+} определяют фотометрически в р-ре после полярографирования с помощью нитрозо-R-соли или NH_4SCN. Кол-во Zn находят по разности. Сумма ошибок $\leqslant 10\%$. Воспроизводимость результатов удовлетворительная.

Б. Маноле

46435. Оценка содержания водорастворимых солей в грунте расчетом по данным сокращенного анализа водной вытяжки. А н т о н о в В. В., С а р а н ч а Е. Т., Бюл. техн. информ. М-во стр-ва КазССР, 1957, № 5, 32—33

Описан приближенный метод расчета содержания водорастворимых солей в грунтах по данным сокращенного анализа водн. вытяжки. Расчет производят по ф-ле: $X = A + 0{,}0215 \cdot B$, где X — суммарное кол-во определяемых солей в %; A — суммарное кол-во анионов (SO_4^{2-}, Cl^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}) в *г*, найденное при сокращенном анализе; B — сумма *мг-экв* анионов в 100 *г* грунта. Близость эквивалентных весов основных катионов, содержащихся в водн. вытяжке, позволила авторам ввести понятие о среднем эквивалентном весе всех катионов, который принят равным 21,5. Поэтому выражение 0,0215 b в расчетной ф-ле представляет собой содержание катионов в водн. вытяжке. Так как средний эквивалентный вес основных анионов (Cl^- и SO_4^{2-}), равный ~42, в 2 раза больше среднего эквивалентного веса основных катионов (Na^+ и Ca^{2+}); равного 21,5, указанная расчетная ф-ла упрощается:

$X = 1{,}5$ А. Приведены результаты сопоставления величин суммарного содержания солей, определенных по данным полного анализа и рассчитанных по указанным ф-лам, для большого кол-ва образцов засоленных грунтов из разных районов Казахстана. Отклонение истинного содержания солей от вычисленного $\leqslant$ 5—7%. Р. Моторкина

46436. К электрометрическому определению содержания воды в почве. Егер (Zur elektrischen Bestimmung des Wassergehaltes im Boden. Jäger H.), Landtechn. Forsch., 1957, 7, № 6, 173 (нем.)

Рассмотрены преимущества и недостатки электрометрич. методов определения влажности почвы (измерением проводимости гипсового блока или найлонового зонда; измерением емкости конденсатора, состоящего из двух параллельных металлич. пластин, вложенных в целлулоидные карманчики, залитые парафином). Установлено, что электрометрич. методы определения содержания воды в почве вследствие их зависимости от т-ры и конц-ии ионов для точных измерений не пригодны. А. Немодрук

46437. Быстрое определение временной жесткости, кальция и магния в одной и той же пробе воды. Чаушеску (Determinarea rapidă în aceeaşi probă a durităţii temporare, calciului şi magneziului. Ceauşescu D.), Rev. chim., 1957, 8, № 11, 725 (рум.)

Временную жесткость определяют титрованием 100 *мл* анализируемой воды 0,05—0,1 н. р-ром HCl в присутствии метилового оранжевого (0,5 *мл* 0,025%-ного р-ра). Для определения Ca^{2+} к этому же р-ру прибавляют еще 1 *мл* р-ра HCl, взбалтывают для удаления CO_2, прибавляют 1 *мл* 2 н. KOH (свободного от CO_2) и титруют 0,025—0,05 *M* р-ром комплексона III (в присутствии мурексида) до перехода красной окраски р-ра в фиолетово-аметистовую. Для определения Mg^{2+} к этому же р-ру прибавляют 1,5 *мл* 5 н. HCl и через 2 мин. 2 н. KOH до появления желтой окраски (свидетельствующей о разрушении мурексида), а затем вводят 2 *мл* буферного р-ра (54 *г* NH_4Cl + 350 *мл* 25%-ного NH_4OH в 1 *л* р-ра), 35—40 *мг* индикатора (1 ч. эриохромового черного Т + 100 ч. NaCl) и титруют тем же р-ром комплексона III до появления зеленой окраски. Полученные результаты совпадают с данными комплексометрич. титрования Ca^{2+} и Mg^{2+} в отдельных пробах (РЖХим, 1958, 24749), но переход окраски в 1-м случае более четкий. Б. Маноле

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *А. А. Черкасский*

46438. Органический количественный анализ. XII. Статистическая оценка методов органического элементарного микроанализа. Вечержа, Шнобль (Organická kvantitativní analysa. XII. Statistické zhodnocení metod organické elementární mikroanalysy. Večeřa Miroslav, Šnobl Dobroslav), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1482—1492 (чешск.)

Проведены многочисленные параллельные определения содержания C, H, N, S и Cl в ряде чистых стандартных в-в по принятым методам микроанализа. Статистически исследованы точность анализов и систематич. ошибки методами линейной регрессии и вычисления относительных отклонений. Установлено, что все исследованные методы анализа достаточно точны, однако абсолютно правильные результаты обеспечивают только методы определения C, S и Cl, тогда как в результаты определений H и N необходимо вводить поправки. Наиболее пригодным статистич. способом оценки точности аналитич. методов является способ линейной регрессии, при помощи которого можно не только характеризовать точность метода, но и выявить постоянные и закономерно переменные погрешности. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 43082. О. Knessl

46439. Универсальное стандартное вещество для микроанализа. Смит (Multipurpose standard for microchemical analysis. Smith W. H.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 149—150 (англ.)

В качестве стандартного в-ва для элементарного микроанализа органич. соединений предложен фосфат 5-хлор-4-окси-3-метоксибензилизотиомочевины, $C_9H_{14}ClN_2O_6SP$, содержащий 7 элементов и метоксигруппу. Приведен рецепт приготовления в-ва из ванилина, способ очистки его и результаты анализа пяти образцов. Ю. Лянде

46440. Приложение комплексометрии к определению фтора в органических соединениях. Эннар, Мерлен (Application de la chelatométrie au dosage du fluor dans les composés organiques. Hennart Claude, Merlin Eugene), Analyt. chim. acta, 1957, 17, № 5, 463—467 (франц.; рез. англ., нем.)

Предложен метод определения F, заключающийся в окислении органич. в-ва с помощью Na_2O_2, осаждении образовавшихся F^- в виде CaF_2 и комплексометрич. определении избытка Ca^{2+}. В никелевую бомбу объемом 10 *мл* помещают 0,15—0,30 *г* моноэтиленгликоля, навеску $\leqslant$ 0,30 *г* исследуемого в-ва, содержащую 0,003—0,005 *г-атом* F и 8 *г* Na_2O_2, и нагревают ее несколько секунд на горелке. Содержимое бомбы, как обычно, растворяют в воде при кипячении. Р-р охлаждают, переносят в мерную колбу емк. 250 *мл*, подкисляют CH_3COOH до pH 4—5, разбавляют до ~150 *мл* и кипятят несколько минут, поддерживая pH 4—5. К кипящей жидкости приливают 25 *мл* 0,2 *M* р-ра $CaCl_2$, смесь охлаждают, доводят до 250 *мл* свежепрокипяченной дистил. H_2O, фильтруют, отбирают 25 *мл* фильтрата, приливают к нему 10 *мл* р-ра комплексоната Mg (4 *г* $MgNa_2$-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (ЭДТУ), 11 *г* NH_4Cl, 0,1 *г* NaCN, 70 *мл* конц. NH_4OH и 200 *мл* свежепрокипяченной дистил. H_2O), несколько капель 0,2%-ного р-ра эриохром черного Т в триэтаноламине, нагревают до 50° и титруют избыток Ca^{2+} 0,02 *M* р-ром Na_2-соли ЭДТУ до перехода окраски от красной к синей. Содержание F вычисляют по ф-ле $F\,(\%) = 19 \cdot (5N' - 2VN'')/p$, где N' и N'' — нормальности р-ров $CaCl_2$ и Na_2-соли ЭДТУ, V — число *мл* р-ра Na_2-соли ЭДТУ, израсходованных на титрование, p — навеска. Метод проверен на в-вах, содержащих 17—75% F (*п*-фтортолуоле, α,α,α-трифтортолуоле, трифторуксусной к-те и политетрафторэтилене), причем найдено 99,1 ± 0,3% содержащегося F. А. Горюнов

46441. Масс-спектрометрическое определение элементарного азота. Капиндейл, Томлин (Mass-spectrometric assay of elementary nitrogen. Capindale J. B., Tomlin D. H.), Nature, 1957, 180, № 4588, 701—702 (англ.)

Определение содержания N^{15} в органич. соединениях, обогащенных изотопом, основано на превращении органич. азота в NH_3 и окислении последнего гипобромитом натрия до элементарного азота, который затем исследуется в масс-спектрометре. Определяется интенсивность пиков, соответствующих ионам $^{14}N^{14}N^+$ и $^{14}N^{15}N^+$ с массовыми числами 28 и 29. Такие же массовые числа имеют ионы, образующиеся из ацетона, CO_2 и CO. Проба должна быть очищена от этих в-в или должны вводится соответствующие поправки; поправка вводится также на содержание в пробе азота из воздуха. Подробно описана подготовка пробы (Rittenberg. Preparation and measurement of isotopic tracers. Michigan, Edwards, Ann Harbor, 1947). Д. Васкевич

46442. Органический элементарный анализ с помощью микробомбы. I. Колориметрическое микро-

определение органической серы. II. Отделение и полумикроопределение йода в органических соединениях, содержащих другие галоиды. **Кондо** (Kondo Asaji), Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 3, 174—176 (японск.); № 4, 238—240 (японск., рез. англ.)

I, II. Разложение навески в микробомбе производят, пользуясь Na_2O_2. Предложены улучшенные способы смешения пробы с Na_2O_2. Продукт р-ции обрабатывают водой, H_2O_2 разрушают кипячением в присутствии платиновой фольги и отфильтровывают твердый остаток. Прибавляя конц. HCl, устанавливают pH р-ра ~ , затем прибавляют гидразин и $PdCl_2$; через 1 сутки отфильтровывают осадок PdJ_2, промывают, сушат и взвешивают. Ошибки определения менее 0,3%.

Д. Васкевич

46443. **К микроопределению серы в органических соединениях методом серебряной сетки. Блад, Карман, Андерссон** (On the microdetermination of sulphur in organic compounds by the silver gauze method. Bladh Einar, Karrman K. J., Andersson Olle), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 60—67 (англ.; рез. нем., франц.)

Исследован микрометод определения S по принципу Деннштедта. Найдено, что при 500—700° на Ag-сетке образуются ионы Ag^+, экстрагирующиеся вместе с Ag_2SO_4 (I). I извлекается с сетки на 99,3—99,5% в результате двух экстракций, что обеспечивает точность анализа ± 0,2%, с учетом образования Ag^+. Навеску в-ва ($\geqslant$ 1 *мг* S) сжигают в токе O_2; окислы S поглощаются при 500—700° Ag-сеткой оригинальной конструкции весом 3,2 *г*. I извлекают в спец. приборе (в статье приведен рис.) водой (2 раза по 12 *мл*, 3—4 мин.) и экстракт титруют потенциометрически 0,01 н. р-ром KJ. Перед каждым анализом сетку 3—4 мин. обрабатывают при 40—50° 0,1 н. р-ром KCN, содержащим немного $NaCO_3$. Метод не пригоден для определения < 1 *мг* S вследствие большой ошибки, обусловленной образованием Ag^+ при термич. воздействии на сетку.

В. Мирошина

46444. **Фотоколориметрическое определение кремния в кремнийорганическом соединении — этилсиликате. Фогельсон Е. И.** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1427

Метод определения Si в гидролизованном и негидролизованном этилсиликате (I) основан на получении кремнемолибденовой сини и фотометрировании ее р-ра. К навеске I (~0,1 *г*) приливают 5 *мл* конц. HCl, после появления осадка SiO_2 прибавляют 20 *мл* 20%-ного р-ра щелочи, прозрачный р-р приливают к 35 *мл* разб. H_2SO_4 (1 : 8) и разбавляют до 250 *мл*. К 25 *мл* этого р-ра прибавляют 20 *мл* разб. H_2SO_4 и разбавляют до 250 *мл*. К 10 *мл* разб. р-ра приливают 40 *мл* воды и 5 *мл* 5%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$, через 3 мин. прибавляют 10 *мл* 3%-ного р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$, 5 *мл* 5%-ного р-ра соли Мора, содержащего 20 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л*, разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют с красным светофильтром. Расхождение с результатами гравиметрич. определения SiO_2 ± 0,5%. Продолжительность анализа ~20 мин.

Т. Леви

46445. **Анализ оловоорганических соединений. Прайс** (Analysis of organo — tin compounds. Price J. W.), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1957, 141, № 3681, 1503—1504 (англ.)

Испытаны разные методы колич. определения Sn в Sn-органич. соединениях (I) и биологич. материалах. Обычно I сжигают или окисляют смесью HNO_3 и H_2SO_4. Летучие I предварительно обрабатывают бромом в р-ре CCl_4, а очень летучие — испаряют в токе инертного газа в окислительную смесь. В поливинилхлориде, содержащем до 1—2% Sn, его определяют обычным объемным методом после мокрого озоления в колбе с воздушным холодильником. Для определения малого кол-ва I в присутствии избытка хлоридов последние предварительно удаляли ионообменной смолой (IRA 410) и затем определяли Sn полярографич., фотометрич. (с дитиолом или дитизоном) или турбидиметрич. методами (полярографич. метод определяется ~0,01 *мг* Sn). Так было определено содержание Sn в древесине, бумаге, шерсти и др. Для анализа смесей моно-, ди- (II) и триалкилстаннанов (III) применен дитизон (IV), образующий с II и III окрашенные в желтый или оранжевый цвет комплексы. Смесь II и III встряхивают с $CHCl_3$, затем $CHCl_3$-экстракт встряхивают с 1 н. р-ром NaOH или с боратным буферным р-ром. При этом II остается в водн. слое, а III — в $CHCl_3$. Слои разделяют, обрабатывают IV и фотометрируют.

Н. Безингер

46446. **Микроопределение алкоксильных групп. Инглис** (The microdetermination of alkoxyl groups. Inglis A. S.), Mikrochim. acta, 1957, № 5, 677—688 (англ.; рез. нем., франц.)

Подробно исследованы и обсуждены условия определения и предложен усовершенствованный способ обработки в-ва кипящей HJ (к-та) в присутствии фенола (р-ритель) при быстром токе CO_2. К навеске анализируемого в-ва прибавляют 0,7 *г* фенола (I), в-во растворяют при слабом нагревании, охлаждают, вводят 2 *мл* HJ (уд. в. 1,7), собирают прибор (в статье приведен рис.) и пропускают CO_2 (12—15 *мл/мин*). В приемник предварительно вводят р-р, содержащий Br_2, CH_3COONa и CH_3COOH (40 *г* CH_3COONa растворяют в 400 *мл* лед. CH_3COOH и прибавляют 4 *мл* Br_2). После 45 мин. кипячения р-р из приемника приливают к 10 *мл* 20%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, прибавляют 2 *мл* 95%-ной HCOOH, 0,1 *г* KJ и 5 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и титруют J_2 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Метод успешно применен для анализа 9,10-диметокси-1,2,5,6-дибензантрацена и двуокиси диметокситрифенилена. При анализе жидких в-в с т-рой кипения, превышающей т-ру кипения смеси, употребляют модифицированную реакционную колбу (приведен рис.); анализируемое в-во прибавляют к 0,7 *г* I и 1 *мл* HJ, вводят внутреннюю насадку, добавляют еще 0,7 *г* I и 1 *мл* HJ и пропускают CO_2 10 мин. медленно и 30 мин. со скоростью 12—15 *мл/мин*. Анализ заканчивают, как описано выше. Метод успешно применен при анализе анизола. При анализе летучих жидкостей последние отвешивают в оттянутых капиллярах. Установлено, что р-ция с HJ в присутствии I при т-ре кипения протекает весьма быстро и больше зависит от конфигурации молекулы, чем от числа алкоксильных групп.

Т. Леви

46447. **Определение тионильных групп в органических соединениях. Эннар, Мерлен** (Dosage du groupement thionyle dans les composés organiques. Hennart Claude, Merlin Eugène), Chimie analyt., 1957, 39, № 11, 429—431 (франц.)

Для определения групп SO в органич. соединениях и примеси $SOCl_2$ в них, их омыляют щелочью, разлагают образовавшийся сульфит щел. металла при помощи H_3PO_4, отгоняют SO_2 и улавливают его известным кол-вом титрованного р-ра J_2. Навеску анализируемого в-ва, эквивалентную не более чем 25 *мл* 0,1 н. р-ра J_2 и 10 *мл* р-ра KOH с конц-ией 230 *г/л*, кипятят с 25 *мл* р-ра KOH в течение 1 часа, охлаждают, прибавляют 20—25 *мл* воды и присоединяют колбу, в которой вели омыление, к дистилляционному аппарату (приведена схема). В приемник вводят 50 *мл* 0,1 н. р-ра J_2, в колбу прибавляют 100 *мл* 20%-ной H_3PO_4, отгоняют SO_2 и титруют избыток J_2 в приемнике 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$.

Т. Леви

46448. **Определение общего содержания ароматических соединений при помощи инфракрасной спектроскопии. Морсильо, Винос** (Analisis del conteni-

do total de aromaticos por espectroscopia infrarroja. Morcillo J., Vinós J. A.), An. Real soc. esp. fis. y quím., 1957, B53, № 9-10, 589—596 (исп.; рез. англ.)

Описан быстрый метод определения общего содержания ароматич. соединений в смеси углеводородов с т. кип. до 180°, основанный на исследовании ИК-спектров поглощения в интервале 1890—1960 *см*$^{-1}$. Длительность анализа 30 мин., погрешность ±4 абс.%. Оптич. плотность пробы измеряют при четырех различных волнах. Интенсивность поглощения (ИП) при 1957 *см*$^{-1}$ с коэф. экстинкции (КЭ) 0,86 *см*$^{-1}$ соответствует только C_6H_6. ИП при 1940 *см*$^{-1}$ с КЭ 0,31 *см*$^{-1}$ соответствует толуолу, этилбензолу, *м*- и *о*-ксилолам (I), изопропилбензолу, *н*-пропилбензолу, 1-метил-3-этилбензолу, 1-метил-2-этилбензолу (II), *трет*-бутилбензолу, изобутилбензолу, *втор*-бутилбензолу и 1-метил-3-изопропилбензолу. ИП при 1915 *см*$^{-1}$ с КЭ 0,20 *см*$^{-1}$ отвечает 1,3,5-триметилбензолу, 1,2,3-триметилбензолу и 1-метил-2-изопропилбензолу. ИП при 1895 *см*$^{-1}$ с КЭ 0,45 *см*$^{-1}$ соответствует *п*- и *о*-I, 1-метил-4-этилбензолу, II, 1,2,4-триметилбензолу и 1-метил-4-изопропилбензолу. КЭ выражает конц-ию соответствующих соединений в об.%. Для определения средней величины КЭ данной группы ароматич. соединений, отдельные чистые углеводороды растворяли в фракции бензина с т. кип. до ~ 75°, полученной дистилляцией с применением колонны (диам. 12 *мм*, высота 2 *м*), состоящей из 70 тарелок и наполненной 20 000 стеклянных колец (диам. 4 *мм*). Н. Туркевич

46449. Кольцевой анализ и анализ разветвленных насыщенных углеводородов. Булхаувер, Ватерман (Ring analysis and branching analysis of saturated hydrocarbons. Boelhouwer C., Waterman H. I.), Fuel, 1957, **36**, № 4, 481—492 (англ.)

Предложен графич. метод анализа смесей насыщ. углеводородов. Для построения графиков использованы точно измеренные физ. константы чистых *н*-алканов, *н*-алкилциклопентанов и *н*-алкилциклогексанов: уд. рефракция, парахор и мол. вес. По графикам можно точно определить среднее число циклов в молекуле и приблизительно — степень разветвления углеродной цепи. Ф-ла для определения степени разветвления составлена с учетом влияния на рефракцию и парахор только разветвлений, не принимая во внимание возможности существования различных типов полициклич. нафтенов, *цис*- и *транс*-изомеров и т. п. Метод можно использовать для анализа смесей насыщ. углеводородов различного происхождения, разветвленных и неразветвленных полимеров насыщ. углеводородов, изомеризованных парафиновых восков и гидрированных фракций нефти. Метод проверен для 10 сортов нефти и многих полимерных соединений. Результаты сопоставлены с результатами других методов анализа. В большинстве случаев получено вполне удовлетворительное совпадение. Ю. Лянде

46450. Изучение ацилизотиоцианатов. IV. *п*-Бромбензоилизотиоцианат как реактив для идентификации аминов. Чэнь Яо-цзу, Ни Инь-хао (Chen Yao-tso, Nee Yin-haw), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, **23**, № 4, 280—286 (кит.; рез. англ.)

Изучены р-ции *п*-бромбензоилизотиоцианата (I) с 24 аминами (А): низшими алифатич., ароматич., содержащими разные заместители, и гетероциклич. Т-ры плавления полученных производных от 100 до 250°, выход (относительно I) 60—95%. В сравнении с бензоилизотиоцианатом и *м*-нитробензоилизотиоцианатом I образует с А производные с более высокими т-рами плавления и более легко получаемые в чистом состоянии и в полумикроколичествах. I реагирует с избытком А или его соли в водн. р-ре при т-ре от —5 до 0° и особенно пригоден для идентификации гигроскопич. А и низших алифатич. А, получаемых обычно в водн. р-рах. Выход производных монозамещ. ароматич. А колеблется от 94,5 до 83,5% в зависимости от характера заместителя в последовательности: *п*-CH_3 > *м*-CH_3 > H > *п*-Cl > *м*-Cl > *м*-NO_2 > *п*-COOH > *п*-CH_3CO > *п*-NO_2. Динитроанилин не реагирует с I даже при 45-минутном нагревании при 150—155° в присутствии пиридина, I не применим для идентификации ароматич. полинитроаминов. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 43313. Т. Леви

46451. Применение дифениламина и родственных соединений при капельных пробах для определения взрывчатых нитратов и нитраминов. Финни, Яллоп (The application of diphenylamine and related compounds to spot-tests for nitrate and nitramine explosives. Finnie T. M., Yallop H. J.), Analyst, 1957, 82, № 978, 653 (англ.)

Нитрамины (циклотриметилентринитрамин (I), циклотетраметилентетранитрамин (II), нитрогуанидин (пикрит) и 2,4,6-тринитрофенилметилнитрамин (тетрил)) и некоторые нитраты (пентаэритриттетранитрат и нитромочевина) дают синее окрашивание с р-рами дифениламина (III), дифенилбензидина (IV) и нитродифениламина (V) в 80%-ной H_2SO_4 и оранжевое окрашивание с р-ром бруцина в 100%-ной H_2SO_4. Несколько сухих кристаллов исследуемого в-ва помещают на белую пластинку, прибавляют каплю реактива и через 5 мин. наблюдают окраску. При комнатной т-ре I дает окрашивание с III через 1 мин., II — только через 5 мин., при нагревании оба в-ва реагируют быстро, IV дает более воспроизводимые результаты, чем V. М. Гладышева

46452. Идентификация органических веществ. XVII. Идентификация антрахинонсульфокислот. Вечержа, Борецкий. XVIII. Хроматография ароматических гидразосоединений. Вечержа, Петранек, Гаспарич. XIX. Микроидентификация низших жирных спиртов, О-аклильных и N-алкильных групп при помощи хроматографии на бумаге. Вечержа, Гаспарич, Спевак (Identifikace organických látek XVII. Identifikace anthrachinonsulfonových kyselin. Večeřa Miroslav, Borecký Jiří), XVIII. Chromatografie aromatických hydrazosloučenin. Večeřa Miroslav, Petránek Jaromír, Gasparič Jiří), XIX. Mikroidentifikace nižších mastných alkoholů, O-alkyl- a N-alkyl-skupin chromatografií na papíře. Večeřa Miroslav, Gasparič Jiří, Spěvák Antonín), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 974—976; № 8, 1553—1554; 1554—1556 (чешск.); сообщения VII, VIII, Collect. czechosl. chem. commun., 1958, **23**, № 1, 130—133; № 2, 333—33[illegible] (нем.; рез. русск.)

XVII. Для идентификации моно- и дисульфокислот антрахинона пригодны их бензилтиурониевые (I) и 1-нафтилметилтиурониевые (II) соли, обладающие близкими УФ-спектрами, но различными т-рами плавления и эвтектич. т-рами в смесях с дициандиамидом. Соли осаждают смешением водн. р-ров реагентов и [illegible] рекристаллизовывают в большинстве случаев из 30—80%-ного C_2H_5OH, некоторые—из CH_3OH или CH_3OH + $(CH_3)_2CO$. Приведены: т-ры плавления, измеренные под микроскопом и в капилляре, и эвтектич. т-ры смесей с дициандиамидом (~ 1 : 1) I и II всех изомерных антрахинонсульфокислот. I более пригодны для идентификации, чем II, так как плавятся более четко. А. Ен[illegible]

XVIII. Ароматические гидразосоединения (III) хроматографически разделяют и идентифицируют на бумаге Ватман № 4, обработанной 25%-ным спирт. р-ром диметилформамида (IV) или 10%-ным спирт. р-ром формамида (V) и высушенной. На бумагу наносят 0,5—200 γ образца в 0,1—1%-ном спирт. или эфирном р-ре. Проявляют нисходящим способом при 21 ± 1°

циклогексаном или бензолом. Высушенную хроматограмму опрыскивают 1%-ным р-ром *n*-диметиламинобензальдегида (VI) в 95 ч. спирта и 5 ч. конц. HCl. При этом III перегруппировываются в соответствующие диамины, дающие с VI продукты с характерными окрасками и флуоресценцией, приведенными в статье. Приведены также значения R_f 8 **III**. Метод позволяет хроматографировать несколько сот γ в-ва и идентифицировать 0,5 γ III; его можно использовать для контроля бензидиновой перегруппировки в промышленном масштабе. Для этого 10 *мл* реакционного р-ра подщелачивают 5 *мл* 50%-ного р-ра KOH и встряхивают с 5 *мл* C_6H_6. 10—30 μ*л* экстракта наносят на бумагу, пропитанную V, проявляют в пробирке циклогексаном восходящим способом и обрабатывают р-ром VI. Хроматографич. метод рекомендуется также для очистки III: 60 *г* силикагеля **(VII)** насыщают 24 *мл* IV, суспендируют в петр. эф. **(VIII)** и приготовляют колонку диам. 25 *мм*. 2 *г* в-ва растворяют в **1** *мл* **IV**, прибавляют VII и смесь переносят на колонку, которую проявляют 200 *мл* **VIII** и затем смесью **VIII**-C_6H_6 (4:1).

XIX. Низшие алкильные группы ($C_1 — C_3$) идентифицируют в виде соответствующих алкил-3,5-динитробензоатов (IX). Для превращения спиртов **(X)** в **IX** к 10 *мл* водн. р-ра 5—50 *мг* **X** прибавляют 0,1 *мл* пиридина (XI) и 1 *мл* C_6H_6, затем при охлаждении прибавляют 11 *г* K_2CO_3 и р-р 0,5 *г* хлористого 3,5-динитробензоила (XII) в 2 *мл* C_6H_6. После 3-минутного встряхивания IX экстрагируют эфиром, экстракт промывают 1%-ной H_2SO_4 и водой, отгоняют эфир. В случае безводн. X 5—50 *мг* X растворяют в 5 *мл* C_6H_6, прибавляют 50 *мг* XII и 0,3 *мл* **XI**, кипятят 1 час, бензольный р-р охлаждают, промывают 20%-ным р-ром NaOH, водой, 5%-ной H_2SO_4 и опять водой и отгоняют C_6H_6. Для отщепления алкильных групп от алкоксисоединений и алкиламинов и получения **IX** 1—2 (соответственно 2—5) *мг* в-ва кипятят 1 час с р-ром HJ в токе N_2; образующиеся йодистые алкилы поглощают суспензией 3—4 *мг* Ag-3,5-динитробензоата в 1 *мл* эфира, помещенной в ампулу, охлаждаемую льдом, ампулу запаивают и погружают в кипящую водяную баню на 2 часа, эфирный р-р промывают 1%-ным р-ром NaOH, 1%-ной HCl, и водой, отгоняют эфир. 15—60 γ **IX** (р-р в C_6H_6) хроматографируют на бумаге, пропитанной диметилформамидом, с помощью циклогексана (РЖХим, 1958, 24904). Хроматограмму опрыскивают 1%-ным спирт. р-ром α-нафтиламина (коричнево-красные пятна) или наблюдают флуоресценцию в УФ-свете. Хроматографич. разделение длится всего 90 мин. Метод позволяет идентифицировать небольшие кол-ва в-ва в присутствии большого избытка другого в-ва (напр., CH_3OH в C_2H_5OH). Для идентификации алкилов с > 3 атомов С более пригодно хроматографич. разделение тиурониевых солей (РЖХим, 1955, 46234). Сообщение XVI см. РЖХим 1958, 32220. К. Kamen

46453. Выделение неионных поверхностноактивных веществ из смесей с анионными поверхностноактивными веществами методом ионного обмена в статических условиях. Розен (Separation of nonionic surface-active agents from mixtures with anionics by batch ion exchange. Rosen Milton J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1675—1676 (англ.)

Смесь неионного поверхностноактивного в-ва (НПАВ) с анионным (АПАВ) размешивают с сильным анионитом (A). АПАВ адсорбируется на A, их отфильтровывают, а НПАВ остается в фильтрате. Смесь из 1—1,5 *г* НПАВ и 1 *г* АПАВ растворяют в 50 *мл* воды или разб. CH_3OH (1:1), прибавляют 10 *г* анионита дауэкс 1-X2 (200—400 меш) и перемешивают при 18—20° 5 час. Отфильтрованную смолу с адсорбированным АПАВ промывают 2—3 порциями CH_3OH; фильтрат и промывной метанол выпаривают досуха на паровой бане, НПАВ экстрагируют ацетоном, экстракт упаривают на паровой бане, остаток высушивают при 110°, взвешивают и определяют его показатель преломления и зольность. Испытаны 14 искусственных бинарных смесей НПАВ и АПАВ; в большинстве случаев найдено 100±5% НПАВ. Метод применим для отделения карбоновых к-т и их солей от неионных в-в. Т. Лева

46454. Хроматография на бумаге нестойких веществ. Шварц, Битанкур (Paper chromatography of unstable substances. Schwarz Käthe, Bitancourt A. A.), Science, 1957, **126**, № 3274, 607—608 (англ.)

При изучении нестойких в-в, разлагающихся по схеме B ⇄ C → D → A, где B и C — таутомеры, D — продукт разложения B и C, A — продукт разложения D, предложено применять двумерную хроматографию и употреблять в обоих направлениях один и тот же р-ритель (метод «двойной хроматографии»). Способ проверен на нестойких производных индола. Согласно приведенным соображениям, пятна, образованные разделенными в-вами, должны располагаться по диагонали листа, что подтверждено примером хроматографич. анализа ~50 γ индолпировиноградной к-ты. Анализ проводили по восходящему способу в атмосфере, насыщенной парами CH_3COOH, р-ритель — H_2O. Н. Безингер

46455. Хроматографическое определение в газовой фазе малых количеств эфира в этилене. Сверак, Рейзер (Gaschromatographischer Nachweis geringer Mengen Äther in Äthylen. Sverak J., Reiser P. L.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 159—168 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан метод качеств и колич. определения малых кол-в $(C_2H_5)_2O$ (I) и $(CH_3)_2O$ (II) в этилене с применением хроматографии в газовой фазе на U-образной термостатируемой колонне диам. 6 *мм*, длиной 1500 *мм*, заполненной пористым кирпичом (Стерхамол С 22) с величиной зерна 0,2—0,3 *мм*. Неподвижная фаза — диметилсульфолан (2,4-диметилтетрагидротиофен-1,1-диоксид) (III) или динонилфталат (IV). Газ-носитель H_2. Объем пробы газа 10—20 *мл*, оптимальная т-ра колонны 25°. Для оценки содержания эфира использовалось измерение напряжения тока, возникающего в мостике Уитстона под действием изменения теплопроводности выходящих из колонны газов. Содержание эфира прямо пропорционально площади соответствующего пика на хроматограмме. При применении в качестве неподвижной фазы III наименьшая определяемая конц-ия I 0,003 об.%, II 0,005 об.%; при применении **IV** соответственно 0,003 об.% и 0,01 об.%. Относительная ошибка определения ~ **10%**. Примеси, содержащиеся в технич. этилене, не мешают определению I, но снижают точность определения II. Б. Колоколов

46456. Масс-спектрометрический анализ алифатических альдегидов. Гильпин, Мак-Лафферти (Mass spectrometric analysis aliphatic aldehydes. Gilpin J. A., McLafferty F. W.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 990—994 (англ.)

На двух 90° масс-спектрометрах с обогреваемой системой напуска получены масс-спектры 20 насыщ. алифатич. альдегидов ($C_1 — C_{14}$). В большинстве случаев при электронном ударе чаще всего происходит разрыв связи в β-положении к группе СОН, сопровождающийся переходом одного атома Н к осколку, содержащему О, и отрывом осколков с *m/e* 44. Мол ионы образуются с большой вероятностью лишь у легких альдегидов ($C_1 — C_4$). Для тяжелых альдегидов с неразветвленной цепью (> C_8) характерно образование ионов при отрыве осколков с *m/e* 18 и 28 (C_2H_4). Обсуждается механизм ионизации. Л. Горохов

46457. Определение дихлорацетальдегида. Малхотра, Ананд (Estimation of dichlor — acetaldehyde. Malhotra O. P., Anand V. D.), Z. analyt. Chem., 1958, 159, № 4, 285—287 (англ.)

Предложены 3 способа колич. определения дихлорацетальдегида (I): 1) алкалиметрический, 2) аргентометрический и 3) йодометрический. 1. 10 *мл* р-ра I нагревают 3—4 час. с 10 *мл* 0,5 н. р-ра KOH и 8—10 *мл* спирта в закрытой колбе на кипящей водяной бане. Охлаждают и титруют аликвотную часть р-ра к-той в присутствии фенолфталеина. Одновременно проводят глухой опыт. Р-ция идет по ур-нию: $CHCl_2 \cdot CHO + 3KOH \rightarrow CH_2OH \cdot COOK + 2KCl + H_2O$. 2. Гидролиз проводят, как в пункте 1, р-р охлаждают, аликвотную часть точно нейтрализуют разб. H_2SO_4 и титруют р-ром $AgNO_3$ в присутствии K_2CrO_4. 3. К 10 *мл* р-ра I и 20 *мл* 0,1 н. р-ра йода по каплям при непрерывном встряхивании прибавляют 20 *мл* 0,1 н. р-ра KOH и оставляют на 20 мин. Одновременно проводят глухой опыт с 10 *мл* воды, 20 *мл* р-ра йода и 25 *мл* р-ра KOH. Содержание колб затем подкисляют 5—6 *мл* 1 н. HCl, разбавляют 50 *мл* H_2O и титруют р-ром $Na_2S_2O_3$. Р-ция идет по ур-нию: $—CHO + J_2 + 3KOH \rightarrow —COOK + 2KJ + 2H_2O$. Точность анализов по всем трем методам в большинстве случаев $< 0,35\%$. Ю. Лянде

46458. Определение формальдегида и глиоксиловой кислоты. Ронцио (Analysis of formaldehyde and glyoxylic acid. Ronzio A. R.), Microchem. J. 1957, 1, № 1, 59—66 (англ.)

Проверены методы колич. определения формальдегида (I) и глиоксиловой к-ты (II). Для I проверены 3 весовых и один объемный метод: осаждение димедоном (III), осаждение 4-оксикумарином (IV) в виде дикумарола, окисление аммиачным р-ром $AgNO_3$ (реактив Толленса, V) с образованием осадка Ag и окисление H_2O_2 и титрование образовавшейся HCOOH щелочью. Наилучшие результаты получаются при осаждении избытком IV. 10 *мл* $\sim 1\%$-ного р-ра I вносят в горячий р-р 0,5 *г* перекристаллизованного IV в 200 *мл* H_2O, кипятят 1 час и фильтруют горячим через стеклянный фильтр. Промывают 200 *мл* горячей воды и сушат до постоянного веса. Окисление с помощью $AgNO_3$ удается, если вместо NH_3 к р-ру прибавить триэтиламин, который не реагирует с I. 5 *мл* $\sim$ 1%-ного р-ра I вносят в горячую смесь из 100 *мл* H_2O, 7 *мл* 5%-ного р-ра $AgNO_3$ и 2 *мл* триэтиламина, нагревают в закрытой колбе на водяной бане 15 мин. и подкисляют лед. CH_3COOH. Осадок Ag отфильтровывают, промывают и сушат. Осаждение с помощью III дает пониженные, а окисление H_2O — плохо воспроизводимые результаты. Для II лучший метод — окисление с помощью V. 10 *мл* р-ра II прибавляют к горячему р-ру 5 *мл* конц. NH_4OH, 6 *мл* 5%-ного р-ра $AgNO_3$ и 0,5 *г* NaOH. Через 15 мин. осадок Ag отфильтровывают, промывают водой, растворяют в HNO_3, осаждают и взвешивают в виде AgCl, как обычно. Осаждение с помощью IV в виде ди-(4-оксикумаринил)-уксусной к-ты (VI) удается хуже. Избыток II понижает выход VI. Ю. Лянде

46459. Количественный масс-спектрометрический анализ смесей ненасыщенных и насыщенных жирных кислот. Хальгрен, Стенхаген, Рюхаге (Quantitative mass spectrometric analysis of mixtures of unsaturated and saturated fatty acids. Hallgren B. O., Stenhagen Einar, Ryhage Ragnar), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 1064—1065 (англ.)

С помощью масс-спектрометра с большой разрешающей силой исследованы спектры метиловых эфиров к-т C_{18} и найдены следующие значения положения пиков (m/e) для эфиров: стеариновой к-ты 298, олеиновой к-ты 296, линолевой к-ты 294, линоленовой к-ты 292. Коэф. чувствительности пиков в масс-спектрах различных эфиров неодинаковы, и поэтому для колич. определений необходимы эмпирич. поправки. Рассматриваемым методом нельзя различать изомеры положения и геометрич. изомеры. Для анализа достаточно нескольких *мг* в-ва. Д. Васкевич

46460. Изучение гидроксамовых кислот. VIII. Фотоколориметрическое микроопределение эфиров муравьиной кислоты. Применение формильного числа к характеристике душистых веществ и эссенций. Вонеш, Гуаньини (Estudios sobre ácidos hidroxamícos. VIII. Microvaloracion fotocolorimétrica de esteres formicos. Aplicacion del número de formilo a la caracterización de aromatizantes y esencias. Vonesch Eugenio E., Guagnini Omar A.), An. Asoc. quim. argent., 1957, 45, № 2, 84—90 (исп.; рез. англ.); Mikrochim. acta, 1958, № 1, 1—8 (исп.; рез. нем., англ., франц.)

Определение эфиров муравьиной к-ты основано на их р-ции с NH_2OH (I), которая проходит количественно при т-рах $\leqslant 20°$ в течение 10—15 мин. Образующуюся формигидроксамовую к-ту HCONHOH определяют фотоколориметрически с $Fe(ClO_4)_3$ (II). В тех же условиях I реагирует с эфирами уксусной к-ты очень медленно, причем при конц-ии последних $< 1\%$ при действии II окраска не появляется. К 10—50 *мг* пробы, содержащей 100—250 γ формиата (III), прибавляют 0,5 *мл* ~ 1 *M* р-ра I и 0,3—0,4 *мл* ~ 1 н. NH_4OH (IV) до розовой окраски по фенолфталеину (V). Смесь оставляют при комнатной т-ре на 10 мин., прибавляют к ней 4 *мл* р-ра II, дополняют 95%-ным спиртом до 10 *мл*, а затем фотометрируют при 320 *мμ*. Калибровочные кривые, построенные для 50—500 γ III, практически одинаковы для бензилового, циклогексилового, этилового, изобутилового, изоамилового и *н*-октилового эфиров. Для приготовления р-ра I 7 *г* хлоргидрата I растворяют в 85 *мл* 70%-ного спирта, прибавляют 8—10 капель 0,5%-ного спирт. р-ра V и 40%-ный р-р NaOH до щел. р-ции. После обесцвечивания р-ра несколькими каплями разб. соляной к-ты дополняют его водой до 100 *мл*. Для приготовления р-ра II 0,8 *г* Fe растворяют в 10 *мл* 70%-ной $HClO_4$ (VI), прибавляют 10 *мл* воды и дополняют 95%-ным спиртом до 100 *мл*. 5 *мл* р-ра смешивают с 10 *мл* VI и дополняют смесь спиртом до 100 *мл*. Вышеприведенным методом определено формильное число (ФЧ) для природных и искусств. эссенций. Наибольшая величина ФЧ найдена для гераниевой эссенции (36,30). Ошибка метода $< 5\%$. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 7677. Н. Туркевич

46461. Определение первичных нитропарафинов капельным методом. Фейгль, Гольдштейн (Nachweis von primären Nitroparaffinen in der Tüpfelanalyse. Feigl F., Goldstein D.), Z. analyt. Chem., 1957, 158, № 6, 427—429 (нем.)

Использована р-ция азосочетания первичных нитропарафинов (I) с ароматич. диазосоединениями (Д) в щел. среде. Миллиграммовые кол-ва I открываются с помощью разных, приготовленных в лаборатории Д. Для открытия микрограммовых кол-в I рекомендуется Д из *о*-дианизидина в виде стойкой двойной соли с $ZnCl_2$ (II). На каплю насыщ. спирт. р-ра II на фильтровальной бумаге наносят по капле спирт. р-ра I и 0,5 н. р-ра NaOH. В зависимости от конц-ии I образуется пятно или кольцо оранжевого цвета, быстро переходящего в красный или розовый. Открываемый минимум 0,5 γ. Первичные ароматич. амины (III) и фенолы мешают. III предварительно отделяют, промывая эфирный р-р I, разбавленной соляной к-той. С. Розенфельд

46462. Количественное окисление тиомочевины феррицианидом в щелочной среде. Джоши (Quantitative oxidation of thiourea by alkaline ferricyanide

Joshi M. K.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 20, 537 (англ.)

К определенному избытку р-ра $K_3Fe(CN)_6$ прибавляют р-р KOH или NaOH до общей конц-ии солей 1—2 н., аликвотный объем р-ра тиомочевины и нагревают смесь на водяной бане 30 мин. или оставляют на тот же срок при комнатной т-ре в присутствии 2—3 капель 0,1%-ного р-ра осмиевой к-ты в 0,1 н. H_2SO_4 (катализатор.) Р-ция идет по ур-нию: $8K_3Fe(CN)_6 + 10KOH + CS(NH_2)_2 \rightarrow 8K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4 + CO(NH_2)_2 + 5H_2O$. Образовавшийся $K_4Fe(CN)_6$ определяют титрованием р-ром $Ce(SO_4)_2$ в сернокислой среде (индикатор — ферроин), а кол-во непрореагировавшего $K_3Fe(CN)_6$ — иодометрически в присутствии $ZnSO_4$. Результат вычисляют, исходя из соотношений: 1*M* $CS(NH_2)_2 \approx 8M$ $K_3Fe(CN)_6 \approx 8M$ $Ce(SO_4)_2 \approx 8M$ $Na_2S_2O_3$; т. е. 1 *мл* 1 н. р-ра $Ce(SO_4)_2$ или 1 н. р-ра $Na_2S_2O_3$ соответствуют 0,009515 *г* $CS(NH_2)_2$. Точность определения 0,2% или 0,5% при содержании $CS(NH_2)_2$ 5—15 или 15—30 *мг* в пробе соответственно.

А. Горюнов

46463. **Кулонометрическое определение меркаптанов, разделенных хроматографическим методом в газовой фазе. Либерти, Картони** (Determinazione coulombometrica di mercaptani separati mediante cromatografia in fase gassosa. Liberti Arnaldo, Cartoni Gian Paolo), Chimica e industria, 1957, 39, № 10, 821—824 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Алифатические меркаптаны (I) разделяют в хроматич. колонке диам. 4 *мм*, длиной 120 *см*, находящейся в термостате и наполненной целитом, содержащим 40% силикона DC 550 и 10% стеариновой к-ты. В качестве газа-носителя служит N_2, пропускаемый со скоростью 30—80 *мл/мин*, причем при 78° последовательно вымываются *изо*-C_3H_7SH (II), *н*-C_3H_7SH (III), *изо*-C_4H_9SH (IV), *н*-C_4H_9SH (V), *изо*-$C_5H_{11}SH$ (VI) и *н*-$C_5H_{11}SH$ (VII). Отдельные I определяют в газах, выходящих из колонки по модифицированному методу Лейси (РЖХим, 1955, 34649), основанному на осаждении меркаптидов ионами Ag^+, образующимися в результате электролитич. растворения Ag-анода. Для определения I в бензине 100—300 *мл* его экстрагируют 3—4 раза по 5—10 *мл* спирт. р-ра KOH (VIII) (смесь 40 *мл* 50-%-ного водн. р-ра VIII и 10 *мл* спирта). Экстракт перегоняют с перегретым (140—160°) водяным паром, дистиллят ($\sim$80—100 *мл*) насыщают NaCl, экстрагируют I 3—4 раза с помощью 4—5 *мл* изопентана (IX) и экстракт после отгонки IX хроматографируют. Колич. определение производят кулонометрически в р-ре, содержащем 20 *мл* 95%-ного спирта, 10 *мл* C_6H_6, 0,05 *M* $NaNO_3$ и 0,05 *M* $HClO_4$. В сыром бензине с т. кип. 40—144° найдено 0,45% I, в том числе 0,005% II, 0,009% III, 0,139% IV, 0,032% V, 0,136% VI, 0,015% VII и 0,076% *изо*-$C_6H_{13}SH$ (X). В другом образце сырого бензина с т. кип. 30—119° найдено 0,81% I, в том числе 0,049% II, 0,085% III, 0,396% IV, 0,073% V, 0,170% VI, 0,016% VII и 0,021% X.

Н. Туркевич

46464. **Турбидиметрическое определение малых количеств ксантогената и сероуглерода. Финкельштейн Д. Н.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 6, 754—758 (рез. англ.)

Изучены условия приготовления стабильного стандартного р-ра ксантогената К и установлено, что наиболее устойчивы р-ры, приготовленные непосредственно из навесок твердого в-ва и имеющие pH $\sim$13; уменьшение конц-ии р-ра повышает его стабильность. Разработаны 2 варианта турбидиметрич. определения ксантогенатов (I), основанные на измерении светопоглощения суспензиями I: 1) Cu и 2) Hg. 1. К нейтрализованному по фенолфталеину р-ру, содержащему I и Cu^{2+}, прибавляют 0,5 *мл* 0,1 н. CH_3COOH до pH 3,5—4,5; максим. светопоглощение наблюдается через 15—20 мин.; $\leqslant$ 0,5 *г* сульфатов не мешает, хлориды снижают светопоглощение, особенно при малом содержании I (0,02—0,5 *мг*). 2. Оптимальный интервал pH 3,2—4,0; максим. светопоглощение наблюдается через 30—45 мин. Светопоглощение суспензий Hg — I более чувствительно к присутствию солей, чем суспензий Cu — I. Для определения CS_2 его улавливают 3%-ной спирт, щелочью и определяют в виде I. Погрешность определения $\leqslant$ 5%. Описанные методы пригодны для анализа воздуха промышленных предприятий.

Т. Леви

46465. **Разделение органических сернистых соединений жидкофазной термодиффузией. Томпсон, Колеман, Уорд, Ролл** (Separation of organic sulfur compounds by liquid thermal diffusion. Thompson C. J., Coleman H. J., Ward C. C., Rall H. T.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 11, 1601—1611 (англ.)

Исследовано непрерывное и периодич. разделение бинарных смесей сернистых соединений, сернистых соединений и углеводородов и сернистого концентрата из фракции прямой гонки Вессонской нефти методом жидкофазной термодиффузии на спец. колонках. Разделение проводили на колонках пяти видов; высота колонок 0,5—2,5 *м*, емк. 0,95—30 *мл*. Степень разделения контролировали по коэф. преломления исходящих фракций. Продолжительность разделения и разность т-р подбирали для каждой смеси особо. Количественно разделены следующие смеси: дипропилсульфид (I)-пентаметиленсульфид (II), диамилсульфид-амилциклопентилсульфид; этилбензол-II; I-диэтилсульфид (III), 2,2′-диметилдибутилсульфид-II; 3,3′-диметилдипропилсульфид-II; амилмеркаптан (IV)-II; IV—III; гептилмеркаптан-тиофенол; дибутилдисульфид-бензилмеркаптан (V); диамилдисульфид (VI)-метилнафталин (VII); VI-бензтиофен (VIII), 2,2′-диметилдипропилдисульфид-VIII; 2,2,2′,2′-тетраметилдиэтилсульфид-II, амилмеркаптан (IX) — VIII; этилбензол (X)-III, III-VII, I-V; гексилмеркаптан-VII; изопропилбензол-V, тиофен (XI)-VIII и др. Не удалось разделить смеси II-2-метилтиофен; II-V, VII-II, VIII-II; IX-X; VII-XI; 4-метилтиофенол-XI. Описанным методом часто удается разделить при умеренной т-ре в-ва с очень близкими т-рами кипения и мол. весами. Сернистый концентрат, содержащий 0,47 S, был разделен на четыре фракции, которые были исследованы масс-спектрометрически. Показано, что парафиновые сульфиды собираются вверху колонки, а бициклич. сульфиды — в нижней части колонки. Смешанные сульфиды распределяются по всем четырем фракциям.

Н. Безингер

46466. **Титрование производных фенола в неводной среде. Аллен, Геддес** (The non-aqueous titration of phenolic compounds. Allen J., Geddes E. T.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, 9, № 12, 990—995. Discuss., 995—996 (англ.)

Для колич. определения производных фенола предложен метод потенциометрич. титрования в среде диметилформамида (I), нейтрализованного по азофиолетовому до голубой окраски, р-ром гидрата окиси тетрабутиламмония в C_6H_6 и CH_3OH (II) (РЖХим, 1956, 78370) с помощью стеклянного и насыщ. каломельного электродов (Э). Навеску анализируемого в-ва растворяют в I, кол-во р-ра, эквивалентное $\sim$0,5 *мг-экв* фенола, вносят в сосуд для титрования, снабженный магнитной мешалкой, разбавляют I до $\sim$20—25 *мл*, устанавливают Э (стеклянный Э предварительно выдерживают 24 часа в I) и потенциометрически титруют 0,1 н. р-ром II. Скачок потенциала 75—400 *мв*, т. е. больше, чем при аналогичных титрованиях при применении других Э, р-рителей и титрантов. Кривые титрования двух- и трехатомных фенолов имеют толь-

ко один перегиб, т. е. титруется только одна гидроксильная группа этих в-в. Метод проверен на простых фенолах и многочисленных синтетич. гормонах (эстрогенах) и фармацевтич. препаратах, содержащих фенольные гидроксильные группы. Т. Леви

46467. Флуориметрическое определение смеси 1- и 2-нафтолов. Геркулес, Роджерс (Fluorometric determination of 1- and 2-naphthol in mixtures. Hercules David M., Rogers L. B.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 96—99 (англ.)

Подробно изучены условия флуориметрич. определения 1- и 2-нафтолов (I и II) в смеси. Можно определять 5—120 μмоль смеси, растворенной в р-ре NaOH. Точность анализа ±4%. Навеску в-ва растворяют в смеси из 20% спирта, 20% 1,0 н. NaOH и 60% H_2O, так, чтобы конц-ия р-ра составляла 10^{-5}—10^{-4} *M*. Для калибровки прибора используют стандартные р-ры хинина. Расчет производят по специально построенному калибровочному графику. Флуоресценцию возбуждают при 365 *м*μ, а излучение измеряют при 480 *м*μ для I и 426 *м*μ для II. Большие избытки нафталина, 2-хлорнафталина и 2-сульфокислоты нафталина, колебания pH (при pH ⩾10), присутствие кислорода, небольшие колебания т-ры и умеренное облучение УФ-светом не вызывают значительных ошибок. Ю. Лянде

46468. Определение метанитробензойной кислоты в электролите при снятии олова с отходов. Лапин Н. Н., Слюсарев А. Т., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 12, 1430—1432

Предложен метод колич. определения *м*-нитробензойной к-ты (I) в присутствии гидразобензолдикарбоновой к-ты (II) восстановлением Sn^{2+} в щел. среде, причем количественно образуется II. В закрытой конич. колбе, заполненной H_2, при непрерывном токе H_2 5 мин. нагревают на кипящей водяной бане смесь 10 *мл* 2 н. р-ра NaOH, 1—2 *мл* исследуемого р-ра, содержащего ~2,5% I и 15 *мл* 0,1 н. р-ра $SnCl_2$; быстро охлаждают, прибавляют 20 *мл* 2 н. HCl, разбавляют водой до 100 *мл* и титруют избыток $SnCl_2$ р-ром J_2. Метод использован для определения I в электролите для регенерации олова из отходов жести. Точность метода ±3—3,5%. Ю. Лянде

46469. Разработка методики определения моноэтаноламина и бензойной кислоты при их совместном присутствии в ингибированной бумаге. Гинцберг С. А., Несмеянова К. А., Тр. Гос. н.-и. ин-та хим. пром-сти, 1956, вып. 4, 11—16

Для титриметрич. определения моноэтаноламина (I) и бензойной к-ты (II) в их смеси, невозможного в водн. р-ре вследствие близости их констант диссоциации (КД), увеличивают разность КД I и II путем добавления к водн. р-ру органич. р-рителей. Для определения I к 25 *мл* профильтрованной водн. вытяжки из ингибированной бумаги, приготовленной по ранее описанному методу (РЖХим, 1957, 28767), прибавляют 15 *мл* спирта или ацетона, 3 капли 0,1%-ного водн. р-ра бромфенолового синего и титруют р-ром HCl или H_2SO_4. Для определения II к 25 *мл* профильтрованной вытяжки прибавляют 25 *мл* ацетона или 50 *мл* спирта и титруют р-ром щелочи в присутствии фенолфталеина. Точность анализов ±2%. М. Гладышева

46470. *n*-Диметиламинобензальдегид как реактив для идентификации первичных ароматических аминов. Колшек, Новак, Перпар (p-Dimethylaminobenzaldehyd als Reagens zur Charakterisierung primärer aromatischer Amine. Kolšek J., Novak N., Perpar M.), Z. analyt. Chem., 1957, 159, № 2, 113—117 (нем.)

Для идентификации ароматич. аминов предложено превращать их в основания Шиффа (ОШ) взаимодействием с *n*-диметиламинобензальдегидом (I) в спирт. р-ре. Обычно ОШ тотчас выпадают в осадок и могут быть отфильтрованы. Их HCl-соли малорастворимы в воде, выпадают при взаимодействии амина и I в солянокислых р-рах и могут быть затем превращены в свободные основания действием NH_4OH. Для ОШ характерны высокие и четкие т-ры плавления. Определены т-ры плавления ОШ и их HCl-солей (для идентификации амина более пригодны первые): анилина 100, 252°, *о*-толуидина 104, 213°, *м*-толуидина 79, 231°, *n*-толуидина 120, 250°, *о*-аминофенола 119, 233°, *м*-аминофенола 201, 260°, *n*-аминофенола 165, 284°, *о*-анизидина 113, 257°, *м*-анизидина 82, 212, *n*-анизидина 139, 248°, *о*-нитроанилина 70, 79°, *м*-нитроанилина 116, 251°, *n*-нитроанилина 198, 206°, *о*-фенилендиамина (II) (монопроизводные) 147°, —, *о*-фенилендиамина (дипроизводное) 194, 248°, *м*-фенилендиамина 161, 238°, *n*-фенилендиамина 276, 277°, бензидина > 300, > 300°, *о*-толидина > 300, > 300°, *о*-дианизидина 263, 265°, *n*-аминодифениламина 176, > 300°, α-нафтиламина 109, 223°, β-нафтиламина 184, 246°, *м*-аминобензойной к-ты 202, 246°, *n*-аминобензойной к-ты 281, 275°, *n*-аминогиппуровой к-ты 241, 290°, сульфаниламида 249, 268°, сульфатиазола 244, > 300°, сульфагуанидина 236, > 300°, анестезина 121, 242°, сульфаниловой к-ты > 300, > 300°, метаниловой к-ты > 300, > 300°. Исследование ИФ-спектров продуктов взаимодействия I с II показало, что в вышеприведенных условиях образуются не производные бензимидазола, а моно- или дипроизводные ОШ. Монопроизводное имеет характерные полосы поглощения при 1610, 3360 и 3480 $см^{-1}$ и может быть получено при взаимодействии 1 моля I с 1 молем II на холоду. Дипроизводное имеет характерную полосу поглощения при 1605 $см^{-1}$ и получается при кипячении спирт. р-ров составных частей в течение 1 часа. ОШ обычно окрашены в желтый цвет, а их соли — в оранжевый, красный, коричневый и фиолетовый. Н. Туркевич

46471. Открытие пирена, бензо-[α]-пирена и других многоядерных углеводородов. Савицкий, Миллер (Detection of pyrene, benzo [α] pyrene, and other polynuclear hydrocarbons. Sawicki Eugene, Miller Robert R.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 109—110 (англ.)

Предложена цветная р-ция для открытия многоядерных соединений, основанная на взаимодействии их *м*-динитропроизводных с ионами OH^- в среде диметилформамида (I). Каплю р-ра испытуемого в-ва в $CHCl_3$, содержащую от 5 до 100 γ углеводорода, флуоренона или хинона, выпаривают досуха в пробирке емк. 1 *мл*; прибавляют 0,1 *мл* смеси (1 : 1) дымящей HNO_3 ($d = 1{,}5$) с лед. CH_3COOH, нагревают на паровой бане 5 мин. и выпаривают досуха под вакуумом. Остаток растворяют в 0,5 *мл* I, оставляют на 30 мин. и прибавляют 0,005 *мл* 10%-ного водн. р-ра гидроокиси тетраэтиламмония. Пирен при этом образует голубую окраску с λ (макс.) 418 *м*μ в кислом I и λ (макс.) 635 *м*μ — в щелочном. Открываемый минимум (ОМ) 5 γ, предельная конц-ия (ПК) 1 : 1 000 000. Бензо-[α]-пирен дает темно-синюю окраску: λ(макс.) 622 *м*μ, ОМ 15 γ, ПК 1 : 300 000. Хризен, флуорен, 9,10-фенантрендион, антрацен, флуоренон, бензофлуорен, трифенилен и флуорантен образуют окраски от красной до фиолетовой, ОМ для них 10—50 γ. Другие 15 испытанных в-в образуют при этом окраски от розовой до желтой, которые не удается использовать для качеств. определения. Р-ция пригодна для быстрого открытия канцерогенных полициклич. углеводородов в воздухе. Ю. Лянде

46472. Новый метод качественного определения пиридина и его производных. Лисбоа (Eine neue Methode zum Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten. Lisboa B. P.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 618—619 (нем.)

Для открытия пиридина и его производных (I) впервые применена р-ция с BrCN (II) в присутствии первичных диамидов (III) барбибуровой к-ты и ее производных. Смешивают 2 *мл* $^1/_{15}$ *M* буферного р-ра (pH 7,2), 1 *мл* 0,05—0,1%-ного р-ра I, 1 *мл* 0,5 или 1%-ного р-ра III в том же буферном р-ре и 0,5 *мл* 10%-ного водн. р-ра II. Смесь окрашивается в желтый, красный или фиолетовый цвет. Приведены окраски 12 I с II и с II + барбитуровая к-та (IV) или следующие III: N-метилэтилфенил-IV, люминал, фенилаллил-IV, веронал, 5-этил-5-изоамил-IV. По этим цветным р-циям можно различить монокарбоновые к-ты пиридина, пиридин и α-пиколин, никотиновую к-ту (V) и ее эфиры, а также открывать никотинамид в присутствии V. Интенсивность окраски зависит от pH (максим. при pH 9), поэтому применять р-ции для колич. определений можно только при постоянном pH. С. Розенфельд

46473. **Разрушение пиридиновых соединений смесью концентрированных фосфорной и йодноватой кислот. Некоторые данные, полученные методом масс-спектрометрии. Такаяма, Охаси** (Decomposition of pyridine compounds with strong phosphoric acid-iodic acid: some information obtained by mass spectrometry. Takayama Yuzi, Ohashi Shigeru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 606-607 (англ.)

В предыдущих работах (РЖХим, 1956, 10149; 72017) были получены удовлетворительные результаты анализов аммонийных солей, аминов, азосоединений, пирролов, тиазолов, нитросоединений, оксимов и т. д. при минерализации смесью конц. H_3PO_4 и HJO_3; анализ пиридиновых соединений не дал хороших результатов. Установлено, что некоторые производные пиридина (изоникотиновая к-та и поли-2-метил-5-винилпиридин) полностью разлагаются этой смесью к-т при т-ре > 253 и 260°. Так как амины, нитрилы и т. п. количественно разлагаются при 233°, то регулируя т-ру разложения, можно определять в смесях раздельно подобные в-ва и производные пиридина. Для колич. определения N в разлагаемых в-вах масс-спектрометрич. методом определялось содержание N_2 и NO в газах, выделяющихся при разложении. Кислород, выделяющийся из HJO_3 при 253—260°, должен быть предварительно удален из газообразных продуктов р-ции. Д. Васкевич

46474. **О полярографии производных тиазола. Тируфле, Лавирон** (Sur la polarographie des dérivés du thiazole. Tirouflet Jean, Laviron Étienne), C. r. Avad. sci., 1957, **244**, № 15, 2063—2066 (франц.)

Методом полярографич. анализа изучены галоидо- и нитропроизводные тиазола и построены полярограммы при различных значениях pH. Величины $E_{1/2}$ 2-галоидотиазолов в противоположность производным бензола и тиофена (РЖХим, 1957, 14922) в кислой среде возрастают с увеличением pH, но не зависят от pH в щел. среде. Волна, наблюдаемая в кислой среде, обусловлена восстановлением иона тиазолия. 2-бром- и 5-бромтиазолы количественно определяются в смеси полярографич. методом; в кислой среде волна последнего появляется при более отрицательном потенциале (на $\sim 0{,}16$ *в*). Для 5-бромтиазолов, замещенных в положении 2 (заместители — H, NH_2, Br или Cl) при pH > 8, $E_{1/2}$ (Cl) $< E_{1/2}$ (H) $< E_{1/2}$ (NH_2). 2,5-дибромтиазол дает две волны, вторая волна (соответствующая Br в положении 5) близка в волне 5-бромтиазола. Введение группы CH_3 в положении 4 затрудняет восстановление. У метилированных по гетероциклич. N тиазолов в противоположность всем остальным исследованным замещенным, величины $E_{1/2}$ не зависят от pH. У 5-нитротиазолов в кислой среде наблюдается волна, характерная для NO_2, исчезающая в щел. среде. Величины $E_{1/2}$ замещенных в положении 2 5-нитротиазолов (в зависимости от второго заместителя), меняются в последовательности $Br \leqslant Cl < NHCOCH_3 < NH_2 \leqslant OH$. Т. Леви

46475. **Полярографическое поведение** ***бис***-**(аминофенил)-арсиновых кислот, фениларсиновой кислоты и арсаниловых кислот. Маруяма, Фуруя** (Polyrography of *bis*-aminophenul) arsinic acids, phenylarsonic acid and arsanilic acids. Maruyama Masao, Furuya Toshiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 657—661 (англ.)

Изучено восстановление *бис*-(аминофенил)-арсиновых (I), арсаниловых (II) и фениларсиновой (III) к-т на капельном ртутном электроде. Волны восстановления I в кислой среде обусловлены необратимым процессом восстановления, механизм которого выражается ур-нием $(H_2N{-}C_6H_4{-})_2As(OH) = O + 6\bar{e} + 6H^+ = 4H_2O + (H_2N{-}C_6H_4{-})_2As{-}As{-}(C_6H_4{-}NH_2)_2$. Волны восстановления II и III в кислой среде вызваны необратимым процессом, в котором принимают участие 4 электрона на каждый атом As: $2(H_2N{-}C_6H_4)\cdot As(OH)_2 = O + 8\bar{e} + 8H^+ = 6H_2O + H_2N{-}C_6H_4{-}As = As{-}C_6H_4{-}NH_2$. Установлено, что As-соединения, не содержащие группировки As=O, не способны восстанавливаться на капельном ртутном электроде. Предельный ток изученных соединений определяется диффузионным процессом и пропорционален конц-ии восстанавливающегося в-ва. Поэтому возможен колич. полярографич. анализ восстанавливающихся As-соединений, в частности I и II (но не отдельных их изомеров в смесях), а также колич. определение примеси I к 4-арсаниловой к-те. А. Зозуля

46476. **Усовершенствованный метод дифференциации пентоз и гексоз с помощью β-нафтола и орсина. Цанд, Сандлер** (Improved β-naphthol and orcinol procedures for differentiation of pentoses and hexoses. Zahnd H., Sandler S.), Chemist Analyst, 1957, 46, № 2, 39—40 (англ.)

Приведены модификации известных приемов отличия пентоз (I) от гексоз (II). Исследуемое в-во разлагают конц. H_2SO_4 и затем действуют β-нафтолом (III) или орсином (IV); углеводы идентифицируют по появляющейся окраске. Все определения выполняют в пробирках. Вариант A. К 1 *мл* пробы прибавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 5—10 *мг* твердого III и помещают в кипящую воду. Через 5—10 мин. первоначально желтая окраска р-ра превращается в зеленую. Разб. р-ры требуют длительного нагревания. Р-цию дают только фруктоза или в-ва, образующие ее (напр., сахароза или рафиноза), также в присутствии других сахаров. Вариант B. К 1 *мл* пробы прибавляют 3—5 капель 95%-ного этанола и 5—6 капель 2,5%-ного спирт. р-ра III. По стенке пробирки осторожно приливают 1 *мл* конц. H_2SO_4. На границе жидкостей появляется голубое (I) или красное (II) кольцо. Смесь I и II дает после осторожного перемешивания зеленое кольцо. Вариант C. К 1 *мл* пробы прибавляют 5—6 капель 2,5%-ного спирт. р-ра IV и по стенке пробирки осторожно приливают 1 *мл* конц. H_2SO_4. На границе жидкости образуется красно-коричневое кольцо (I и II). В присутствии I при слабом перемешивании окраска р-ра становится сине-фиолетовой. Вариант D. К 12 каплям конц. H_2SO_4 прибавляют 3 капли 0,2%-ного р-ра $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 3 капли 0,3%-ного спирт. р-ра IV, 1 каплю р-ра пробы и помещают на 1 мин. в кипящую воду до прекращения выделения пузырьков. II дают оранжево-коричневую или коричневую окраску разных оттенков, I — черно-зеленую. Затем прибавляют 2 *мл* воды и 2 *мл* 95%-ного этанола (не должен вызывать помутнения). Р-р приобретает оранжевую или зеленую (II) и синюю (I), окраску; последняя пропорциональна конц-ии I и позволяет открывать 0,05 *мг* I. Д. Васкевич

46477. Количественное определение восстанавливающих сахаристых веществ при помощи медного соединения триоксиглутаровой кислоты. Аблов А. В., Батыр Д. Г., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 6, 749—753 (рез. англ.)

Предложен новый способ определения сахаров, основанный на их восстановлении Cu-соединением триоксиглутаровой к-ты (I). Смешивают *n мл* р-ра сахара, 20 — *n мл* H_2O и 40 *мл* р-ра Cu-комплекса I, полученного сливанием равных объемов водн. р-ра 40 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 *л* и водн. р-ра 128 *г* I и 207 *г* NaOH в 1 *л*. Смесь взбалтывают, быстро нагревают до кипения и кипятят ровно 3 мин. Осадок Cu_2O отфильтровывают на стеклянном фильтре № 4, промывают прокипяченной H_2O до исчезновения щел. р-ции и растворяют в р-ре железноаммонийных квасцов (86 *г* $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 108 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л* р-ра). Колбу и фильтр промывают прокипяченной H_2O до исчезновения кислой р-ции. Образовавшуюся соль Fe (2+) титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Кол-во сахара находят по ф-ле: $x = Km$, где x — кол-во сахара, в *мг*; m — кол-во Cu в осадке Cu_2O, в *мг*; K — отношение веса сахара к весу Cu. Значения K: глюкоза 0,6068; фруктоза 0,6027; мальтоза 0,9383. Вероятное относительное отклонение в большинстве случаев $< 0,5\%$. Преимущество Cu-соединения I перед фелинговой жидкостью состоит в том, что соблюдается более строгая пропорциональность между кол-вами Cu_2O и сахара. Н. Б.

46478. Исследования производных углеводов методом хроматографии на бумаге. Нанаши, Богнар, Пушкаш, Тейхман, Эчеди (Szénhidrát-származékok papírkromatográfiás vizsgálata. Nánási Pál, Bognár Rezső, Puskás Mária, Teichmann Farkas, Ecsédi Jenőné), Acta Univ. debrecen., 1956 (1957), 3, № 2, 95—103 (венг.; рез. нем.)

Осуществлено хроматографич. разделение простых и сложных сахаров, первичных ароматич. аминов, N-арилпроизводных глюкозиламинов (I) и соответствующих аглюконов при совместном присутствии и определены значения R_f. Испытаны 6 смесей р-рителей; для свободных сахаров лучшей оказалась смесь *н*-бутанол-пиридин-вода (6 : 4 : 3). Отдельные в-ва удалось определить на хроматограмме только спектрофотометрически в УФ-области. Хроматографич. разделение продуктов гидролиза ацетилированных производных I использовано для доказательства их строения. В этом случае для проявления хроматограмм применяли смесь метанол-*н*-амиловый спирт-бензол-вода. Разработан хроматографич. метод полуколич. (с точностью до 10—15%) определения тетраацетил-*d*-глюкозы и тетраацетилглюкозеена на ацетилированной бумаге с помощью смеси вода-пиридин-этиловый спирт (10 : 5 : 1). Метод использован для изучения механизма и скорости взаимодействия ароматич. аминов, ацетобромглюкозы и щелочи в ацетоновом р-ре. И. Криштофори

46479. Хроматография на бумаге гомологов сахаридов. Выбор компонентов растворителя и их соотношений. Тома, Френч (Paper chromatography of homologous saccharides. Selection of solvent components and solvent proportions. Thoma John A., French Dexter), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1645—1648 (англ.)

Предложен простой, быстрый и систематич. метод подбора наилучшей пропорции компонентов, отвечающей эксперим. условиям хроматографирования гомологич. серий сахаридов (ГСС) в тройных системах р-рителей, состоящих из различных комбинаций H_2O (I), CH_3COOH (II), $CH_3COOC_2H_5$ (III), C_2H_5OH (IV), $CH_3—NO_2$ (V), пиридина (VI) и *н*-C_4H_9OH (VII). Метод заключается в получении серии хроматограмм ГСС (олигосахариды инулина, декстрана и мальтодекстрина) в определенной системе р-рителей с переменным составом компонентов и построении по полученным данным графиков зависимости относительных величин $R_f/(1 - R_f)$ от числа гексозных единиц в молекуле отдельных представителей данной ГСС для каждого отдельного соотношения компонентов р-рителя. Так как все кривые на этих графиках представляют собой семейства прямых линий и, следовательно, допускают линейную интерполяцию, то они позволяют просто подбирать для каждого конкретного случая наивыгоднейший состав р-рителя, в котором представители данной ГСС имели бы большие величины R_f при полном разделении пятен. Для разделения восстанавливающих сахаридов инулина наиболее подходящими являются системы из р-рителей I, II и III, для сахаридов декстрана — I, IV и V и для сахаридов мальтодекстрина — I, VI и VII. А. Горюнов

46480. Объемный метод определения гидразида изоникотиновой кислоты. Спаку, Теодореску (Metodă volumetrică de dozare a hidrazidei acidului izonicotinic (remifon). Spacu P., Teodorescu Gr.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 1-2, 47—50 (рум.; рез. русск., франц.)

Метод основан на окислении гидразида изоникотиновой к-ты (I) избытком KJO_3 и йодометрич. определении KJO_3, не вошедшего в р-цию. В колбе смешивают 3—10 *мл* р-ра I (0,015—0,05 *г* I) и 2—5 *мл* 0,1 *М* р-ра KJO_3, разбавляют водой до 100—150 *мл* и прибавляют 0,5 *г* KJ. После растворения последнего приливают 15—30 *мл* 0,2 н. р-ра NaOH, через 5 мин. прибавляют 5—10 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Один моль KJO_3 окисляет 1,5 моля I. Точность метода $\pm 0,4\%$. Я. Матлис

46481. Новый объемный метод определения гидразида изоникотиновой кислоты. Спаку, Теодореску, Гэвэнеску (O nouă metodă volumetrică de dozare a hidrazidei acidului izonicotinic (remifon). Spacu P., Teodorescu Gr., Găvănescu D.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 1-2, 51—54 (рум.; рез. русск., франц.)

Предложен новый быстрый и точный метод объемного определения гидразида изоникотиновой к-ты (I), основанный на окислении ее хлорамином Т. В колбе смешивают 3—10 *мл* р-ра I (0,015—0,05 *г* I) и 10—20 *мл* 0,1 н. р-ра хлорамина Т, разбавляют р-р водой до 100 *мл* и прибавляют 0,1—0,2 *г* KJ. После растворения последнего приливают 0,2 н. р-р NaOH до щел. р-ции и через 5 мин. подкисляют 0,5 н. H_2SO_4. Выделившийся J_2 титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. 1 *мл* 0,1 н. р-ра хлорамина Т соответствует 0,003428 *г* I. Я. Матлис

46482. Влияние значения pH при определении ванилина методом измерения поглощения в ультрафиолетовой области. Энглис, Уоллерманн (Significance of pH in determination of vanillin by ultraviolet absorption. Englis Duane T., Wollermann Louis A.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1151—1153 (англ.)

В р-рах ванилина (I) при pH 5,0—9,6 находятся в равновесии основная и кислотная формы, имеющие разные кривые поглощения в УФ-свете. Поэтому для колич. определения I рекомендуется измерять поглощение р-ров при pH $< 5,0$ или $> 9,6$, лучше в щел. среде, в которой оптич. плотность р-ра больше (при 347 *мμ*). Относительное содержание двух форм в р-рах при pH $> 5,0$ и $< 9,6$ вычисляется по ур-нию: $1,67\ x + (1 - x)0,015 = A$, где A — поглощение р-ра при 347 *мμ*, x — относительное содержание основной формы. Найденное значение рK для I (7,3) близко к значению (7,496), приведенному в литературе (РЖХим, 1956, 64580). При $\lambda = 238$, 259 и 316 *мμ* поглощение не зависит от значения pH. Д. Васкевич

46483. О микроопределении алкалоидов тропана-

Пём (Zur Mikrobestimmung von Tropaalkaliden. Pöhm M.), Mikrochim. acta, 1958, № 1, 120—123 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан фотометрич. метод определения троповой к-ты и алкалоидов группы тропана, основанный на цветной р-ции с реактивом Возицкого (РВ): р-р 1 *г* n-диметиламинобензальдегида в 9 *г* 88%-ной H_2SO_4. Сопутствующие в-ва, дающие эту р-цию, напр. алкалоиды спорыньи, разрушают обработкой Br_2. Навеску препарата, содержащую 0,5—1 *мг* атропина или скополамина, встряхивают 2 часа с 120 *мл* эфира и 1 *мл* 10%-ного NH_4OH, фильтруют, 100 *мл* р-ра обрабатывают 0,05 н. HCl-к-той порциями по 10 *мл*; 30 *мл* солянокислого р-ра подщелачивают 10%-ным р-ром NaOH, встряхивают с 5 *мл* $CHCl_3$, выпаривают. К остатку прибавляют 3 капли бромной воды, выпаривают, затем добавляют несколько капель CH_3OH и 3 капли бромной воды и снова выпаривают. Остаток сушат в вакууме над P_2O_5, прибавляют 7 капель РВ; через 2 мин. пробирку погружают на 180 сек. в кипящую водяную баню и затем на 15 сек. в ледяную воду. К р-ру прибавляют 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и через 30 мин. фотометрируют при 500 *mμ*. М. Бузланова

46484. **Определение микроколичеств алкалоидов амперометрическим методом. Часть VII. Титрование кофеина, цинхонина и аминопирина в кислом растворе (HCl) кремневольфрамовой кислотой. Огава** (Ogawa Tadahiko), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 7, 377—380, E81—E82 (японск.; рез. англ.)

При помощи ранее описанного (часть VI, РЖХим, 1957, 51651) метода получены полярограммы кофеина (I), цинхонина (II) и аминопирина (III) в 2 н. HCl при 27—30° и установлено, что при потенциале (E_c) ниже —0,70, —0,75 и —0,80 *в* (по отношению к насыщ. к. э.) не наблюдается волн восстановления соответственно I, II и III. Кремневольфрамовая к-та (IV) в среде 2 н. HCl дает волну восстановления в интервале E_c от 0,60 до —0,70 *в* и этот интервал может быть использован для определения I, II и III амперометрич. титрованием р-ром IV. Общий объем р-ра составляет 5—10 *мл*, начальная конц-ия HCl может меняться в интервале 2—2,4 н. В указанных условиях с 1 молем IV взаимодействуют 3 моля I и III и 2 моля II. При определении 6—35 *мг* I, II и III погрешность определения $< \pm 2\%$; затрата времени $\leqslant$ 40—50 мин. Часть VI, см. РЖХим, 1957, 51651. Т. Леви

46485. **Новый объемный метод определения метионина. Спаку, Спиридонеску** (O metodă nouă volumetrică de dozare a metioninei. Spacu P., Spiridonescu V.), Bul. Inst. politehn. Bucureşti, 1956, 18, № 3-4, 181—184 (рум.; рез. русск., франц.)

При взаимодействии метионина (I) с KJO_3 и KJ в солянокислой среде при pH 1—2 I количественно окисляется до сульфоксида $[CH_3CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH]$; 1 моль KJO_3 соответствует 3 молям I. К 5—10 *мл* р-ра, содержащего 0,01—0,02 *г* I, прибавляют 1 *мл* 0,1 *M* р-ра KJO_3, 2 *мл* конц. HCl, 0,5 *г* KJ и непрореагировавший J титруют 0,1 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ (см. Lawine T. H., J. Biol. Chem., 1943, 151, 281). Б. Маноле

46486. **Открытие микроколичеств желатины. Дейвис** (The detection of micro quantities of gelatin. Davis P.), Metal Finish. J., 1957, 3, № 33, 367—368, 374 (англ.)

Метод основан на защитном действии желатины (I), предупреждающем изменение цвета золя Au в присутствии электролитов. 1 *мл* 1%-ного щел. р-ра $AuCl_3$ прибавляют к 100 *мл* кипящей дистил. воды и тотчас же приливают 8 *мл* 1%-ного р-ра цитрата К. Р-р нагревают 15 мин. до устойчивой глубокой вишнево-красной окраски и выдерживают 2—3 дня перед употреблением. Для открытия I в 20 *мл* исследуемого р-ра быстро прибавляют из шприца 2 *мл* р-ра золя и немедленно встряхивают. Через 2, 5 и 10 мин. цвет р-ра сравнивают с контрольным р-ром, не содержащим I. При конц-ии солей 0,4 *M* можно открыть $25 \cdot 10^{-8}$ *г/мл* I. При исследовании р-ров, не содержащих электролитов, рекомендуется через 2 мин. после прибавления золя Au ввести 2 *мл* 1 *M* р-ра Na_2SO_4. Смесь перемешивают и наблюдают окраску, как описано выше. Разбавленные р-ры I концентрируют, продувая их воздухом в спец. аппарате и собирая образующуюся пену, обогащенную I. Метод применим для открытия других защитных коллоидов. Относительный открываемый минимум: I 1, яичный альбумин 6, гуммиарабик 35, олеат Na 90, растворимый крахмал 500, декстрин 1500. Метод можно использовать для полуколич. определения. Д. Васкевич

46487 К. **Идентификация органических соединений. Вайбель.** Перев. с англ. Ред. и доп. **А. П. Терентьева.** М., Изд-во ин. лит., 1957, 341 стр., 17 р. 40 к.

46488 Д. **Применение скелетного никелевого катализатора к анализу органических соединений. Горячева Н. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1958

46489 С. **Плодовые продукты. Определение содержания муравьиной кислоты** (Produkty owocowe. Oznaczanie zawartości kwasu mrówkowego). Польск. стандарт A-75044, 1957

См. также раздел *Общие вопросы. Методы биохимических исследований* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты:** Общие вопросы: определение pH 46539; хроматография 46161, 46544, 46545; радиохимия 45854, 45855, 45857, 45858, 45861; растворы 46075; потенциометрич. титрование 46081; комплексы 46213; экстракция 46311, 47037; приборы 46557, 45559, 46560, 46564, 46565, 46578. Анализ неорганических веществ: пород 46250, 47494; почв 46303; морской соли 46339; вод 47188—47190; воздуха 47260, 47264, 47274. Анализ органических веществ: определение формальдегида 47875; лекарственных препаратов 47798—47810, 47816; нефтей 48117, 48119; виски 48393, пива 48404; пищевых продуктов 48454, 48456, 48457, 48515, 48516, 48557, 48558; пластмасс 48689; масел и жиров 48853

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

46490. **Калибровка призменных спектрометров от 1300 до 2100** $см^{-1}$. **Джонс** (Calibration of prism spectrometers from 1300—2100 cm^{-1}. Jones Llewellyn H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 5, 1229—1230 (англ.)

Приведена кривая поправок к значениям волновых чисел полос поглощения паров воды в области 1330—2100 $см^{-1}$, рекомендованных ранее автором для калибровки спектрометров (РЖХим, 1957, 3472). Кривая получена на основе спектров с высоким разрешением

(РЖХим, 1957, 56810) и достигает в максимуме ~0,35 *см*$^{-1}$. В. Дианов-Клоков

46491. **Высокотемпературная кювета для инфракрасной спектроскопии. Олсен** (High-temperature cell for infrared spectroscopy. Olsen Allen L.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 158 (англ.)

Описана кювета для съемки ИК-спектров твердых в-в, запресованных в диски из KBr, монокристаллов и спектров пропускания интерференционных фильтров при т-рах до 400°. Кювета состоит из латунного цилиндра, в который вставляется держатель образцов диам. 2,5 *см*. Концы цилиндра закрываются стандартными окошками из NaCl. Нагревание кюветы осуществляют электрич. током, проходящим через нихромовую проволоку, намотанную на внешнюю поверхность цилиндра и изолированную от корпуса фарфоровыми бусами. Контроль т-ры осуществляется термопарой, вставляемой через стенку цилиндра в держатель образца. В. Лыгин

46492. **Применение коротковолновых УФ-линий для анализа с прямым отсчётом. Лиммер** (Die Verwendung kurzwelliger UV-Linien für die unmittelbar messende Analyse. Limmer G.), Proc. Colloquim Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 94—96 (нем.; рез. англ., франц.)

Предлагается в ряде случаев для целей фотоэлектрич. анализа использовать линии элементов, расположенные в коротковолновой УФ-области. При этом существенно облегчается задача выделения линий вследствие большей дисперсии призменных приборов в этом участке спектра. Для определения Si в стали автор использовал линию Si 1—2124,105 A, сопоставляя ее интенсивность с линией Fe 3067,24 A с помощью электрометрич. схемы с двумя фотоумножителями и спектрографа Q-24. В. Дианов-Клоков

46493. **Приставка к спектрофотометру Бекмана, модель DU, для снятия спектра флуоресценции. Мак-Картер** (Fluorescence spectrum attachment for Beckman DU spectrophotometer. McCarter J. A.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 158—159 (англ.)

Предлагается приспособление, позволяющее снимать спектры флуоресценции сильно разб. р-ров. Описана конструкция приспособления, методика работы с ним и приведен полученный с его помощью спектр флуоресценции р-ра сернокислого хинина. Л. Розенштейн

46494. **Стеклянные перья для спектрофотометра Бекмана, модель DK-2. Аркус** (Glass pens for Beckman Model DK-2 spectrophotometer. Arcus A. C.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 159—160 (англ.)

Для регистрирующих спектрофотометров рекомендуются перья, изготовляемые из трубок боросиликатного стекла диам. 0,3 *см*, имеющие в суженной части отверстие 0,006 *см*. Перья крепятся пластинчатой пружиной. Крепление обеспечивает отсутствие вибраций пера и воспроизводимость при смене перьев, соответствующую погрешности ± 0,1% в шкале пропусканий. Л. Розенштейн

46495. **Гелиевые лампы большой мощности для получения спектров комбинационного рассеяния. Деле** (Lampes à helium à grande puissance pour spectroscopie Raman. Delhaye M. M.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 485—489 (франц.)

Для получения спектров комб. расс. окрашенных в желтый и оранжевый цвета соединений изготовлены мощные He-лампы трех типов: в форме цилиндра, обнимающего кювету, с питанием от ВЧ-генератора (20—40 *Мгц*, 1200 *вт*); трубчатая, длиной 30 и диам. 5 *см*, с накаливаемым катодом и питанием постоянным или переменным током 70 *в*, 5—10 *а*; спиральная, длиной 2—3 *м*, с накаливаемым катодом и питанием 2000 *в*, 0,5 *а*. Интенсивность линии He 5875 A, получаемая в осветителях с такими лампами, весьма высо[...] Сравнение с обычной Hg-лампой показывает, ч[...] усложнение спектра за счет наличия близких сильн[...] линий, излучаемых источником, в He-лампах не име[...] места. Наиболее перспективной считается Br-ламп[...] поскольку она не имеет электродов. В. Дианов-Клок[...]

46496. **Измерение температур при спектрохимическ[...] анализе. Аддинк** (Temperature measurements wi[...] reference to spectrochemical analyses. Addink [...] W. H.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Interna[...] VI, London, Pergamon Press, 1957, 168—178 [...]

Найдено, что в угольной дуге постоянного тока им[...]ет место определенная зависимость между потенци[...]лом ионизации V_i анализируемого элемента и отнош[...]нием K/Q (K — конц-ия элемента, отвечающая единич[...] ной интенсивности его спектральной линии, возбуж[...]даемой в угольной дуге постоянной т-ры 6100° K; Q — то же, но при 6700° K). Показано, что элементы могу[...] быть приближенно разделены на 2 группы: возбуждае[...]мые в столбе разряда ($V_i \geqslant 7,5$ *в*) и в оболочке ду[...] ($V_i < 7$ *в*). Учет т-ры дуги позволяет повысить то[...]ность спектрохим. анализа путем введения поправо[...]ных коэф., растущих с увеличением потенциала во[...]буждения V_e. В. Дианов-Клок[...]

46497. **Двухкристальный рентгеновский монохрома[...]тор с точечной фокусировкой для рентгенографи[...] Фернас** (Point-focusing two-crystal X-ray mono[...]chromator for x-ray diffraction. Furnas Thoma[...] C., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № [...] 1042—1048 (англ.)

Монохроматор (М) изготовлен из двух изогнуты[...] кристаллов (радиус кривизны ~1 *м*), фокаль[...] круги которых взаимно ортогональны. В качестве пе[...]вого элемента М использована плоскость (200) слюд[...] в качестве второго — плоскость (10$\bar{1}$1) кварца. Мон[...]хроматизация и точечная фокусировка рентгеновско[...] пучка осуществляется путем пропускания его чер[...] кристалл слюды с последующим отражением от кр[...]сталла кварца. Использование узких щелей позволя[...] исключить K_{α_1}-компоненту излучения. Отмечено, ч[...] слюда нуждается в термич. обработке для восстано[...]ления ее отражающей способности после нескольк[...] сотен часов работы. Описана конструкция приспосо[...]ления для изгибания кристаллов. Работа М иллюст[...]руется примерами. Показано, что одновременно с к[...]тиной дифракции под малыми углами (разные пор[...]ки отражения от периода 640 A) может быть заре[...]стрирован экваториальный рефлекс, соответствующ[...] периоду 11,5 A. А. Бабад-Захрян

46498. **Использование рентгеновской устано[...] УРС-50-И в режиме двойного кристаллспектромет[...] Боровский И. Б., Шмидт В. В.,** Изв. АН СС[...] Сер. физ., 1957, 21, № 10, 1412—1414

Для работы УРС-50-И в режиме двойного криста[...] спектрометра (ДК) первый кристалл A крепится [...] кристаллодержателе монохроматора ГУР-3, втор[...] кристалл B ставится на место образца. Введена доп[...]нительная червячная передача для фиксации пово[...]та кристалла B с точностью до нескольких секу[...] Исследовано влияние резъюстировок на точность [...]казаний ДК. Найдено, что совпадение оси повор[...] кристалла B с отражающей плоскостью должно бы[...] лучше 1′. В ДК использован дополнительный криста[...] со счетчиком для получения показаний интенси[...]сти, независимых от режима трубки. ДК на K-[...] поглощения Fe ($\lambda = 1,74$ A) обладает дисперс[...] $D = 0,35$ A^{-1}, шириной кривой отражения $W = 11$[...] разрешающей способностью $\lambda/\delta\lambda = 10\,000$. При этом [...] непрерывного спектра вырезается монохроматич. [...] с $\Delta\lambda \approx 0,2$ XE. А. Лошма[...]

46499. **Низкотемпературная камера для рентге[...]ского дифрактометра. Джеттер, Мак-Харг[...]**

Вильямс, Иейкел (Low-temperature camera for X-ray diffactometer. Jetter L. K., McHargue C. J., Williams R. O., Yakel H. L., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1087—1088 (англ.)

Описано приспособление для работы с вертикальным дифрактометром Норелко, позволяющее проводить исследования при 77—475° К. Низкотемпературная составная камера включает Cu-блок-держатель образца. Внешняя коробка сделана из нержавеющей стали. Имеются окошки из Be для выпуска рентгеновских лучей, интервал углов $2\vartheta = 25—140°$. Cu-блок-держатель образца может нагреваться током, проходящим по нихромовой обмотке, и охлаждаться за счет теплового контакта с холодной жидкостью. Применяются вода со льдом, ацетон с сухим льдом или жидкий азот. Т-ра образца измеряется медно-константановой термопарной. Точность поддержания т-ры 0,5°. Переход от одной т-ры к другой занимает несколько минут. Во время работы в камере создается вакуум ~ 0,1 μ рт. ст. При работе с жидким азотом необходимо 2 *л* азота для приведения системы к 77° К и ~ 1 *л/час* для поддержания этой т-ры. Возможно создание пластич. деформации поверхности образца при низкой т-ре. Для этого поверхность образца деформируется в открытой камере при обдувании сухим холодным газом. После обработки камера закрывается и откачивается. На всю операцию требуется ~ 5 мин. При определении параметров ячеек в качестве эталона употребляется Cu или Au. Приведен пример применения камеры: кривые изменения параметра и объема ячейки $TiD_{1,98}$ в интервале 77—450° К. М. У.

46500. **Микрофокусная рентгеновская трубка. Роз** (Tube à rayons X à foyer très fin. Rose A. J.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, № 7, 397—398 (франц.)

Краткое описание микрофокусной трубки, разработанной фирмой Beaudoin в 1953 г. Особенностью трубки является заземление анода. Катодный фокусирующий колпачек охватывает анод и имеет отверстия для выпуска двух пучков рентгеновских лучей. Фокус М. Уманский

46501. **Монокристальный гониометр для исследования дифракции рентгеновских и нейтронных лучей. Барстад, Андресен** (Single crystal goniometer for X-ray and neutron diffraction. Barstad G. E. B., Andresen A. F.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 11, 916—918 (англ.)

Сконструированный гониометр отличается от всех предыдущих моделей тем, что имеет дополнительное приспособление, являющееся моделью (М) элементарной ячейки исследуемого кристалла. Такое приспособление позволяет без всякого расчета выводить в отражающее положение любую плоскость исследуемого кристалла, а также регистрировать все отражения при движении счетчика только в горизонтальной плоскости. М элементарной ячейки определяется рентгенографически и представляет собой систему из трех взаимно перпендикулярных стержней A, B и C, которые изображают оси *a*, *b*, *c* элементарной ячейки. Стержни *A*, *B* несут на себе подвижные штифты, а стержень *C* — соответствующие отверстия, которые делят величину соответствующего ребра элементарной ячейки в отношении 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и т. д. При этом задаются определенным масштабом увеличения размеров М и длины волны. Одновременным вращением и перемещением *A* и *B*, а также вращением рамы, в плоскости которой вращается счетчик, можно добиться, чтобы соответствующие штифты и отверстия в стержнях попали в плоскость рамы, которая представляет собой плоскость решетки М. Миллеровские индексы этой плоскости являются обратными величинами значений точек пересечения осей М. Спец. приспособление приводит такую же плоскость кристалла в положение, параллельное соответствующей плоскости М. Другое рычажное приспособление выводит выбранную плоскость кристалла в отражающее положение. Гониометрич. головка имеет бóльшие размеры, чем обычно. Для предотвращения рассеяния нейтронов на головке последняя покрывается слоем Cd. Использован счетчик, наполненный BF_3 с 90—95% обогащением B^{10}. Защитой счетчика служит 5-*см* слой смеси карбида бора и парафина. Для возможности изменения длины волны нейтронов гониометр с коллиматором может вращаться относительно оси монохроматизующего кристалла. Определена структура гексаметилентетрамина и пентаэритритола.

А. Бабад-Захряпин

46502. **Экспериментальная ошибка при определении положений пиков и расстояния между ними на порошковых снимках, полученных на рентгеновском дифрактометре. Чейс, Мак-Кензи** (Experimental error in determining certain peak locations and distances between peaks in x-ray powder diffractometer patterns. Chayes F., MacKenzie W. S.), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 7-8, 534—547 (англ.)

Установлена величина случайной ошибки при разделении дифракционных картин от смеси различных в-в, а также при определении расстояния (или 2ϑ) между двумя пиками на рентгенограмме. Первая задача решалась на образцах стекол состава $NaAlSi_3O_8$, кристаллизация которых происходила в разных условиях, вторая — на кварце. Дифракционные картины регистрировались на дифрактометре Норелко. Использовалось Cu-излучение, фильтрованное Al-фольгой. Положение пиков определялось спец. линейкой с ценой деления шкалы 0,1 *мм* как средняя точка между контуром пика на $^2/_3$ его высоты. Установлено, что ошибка при определении 2ϑ для единичного измерения составляет 0,0095°, а средняя из шести измерений 0,004°. Приведен метод кодировки эксперим. данных, используемый авторами при вычислении ошибок.

А. Бабад-Захряпин

46503. **Метод изготовления и наполнения пластичных трубок для порошковых образцов в рентгенографии. Амстронг, Дейвис** (A method of preparing and filling plastic tubes for specimens for X-ray powder photographs. Armstrong W. E., Davis R. J.), J. Scient. Instrum., 1958, 35, № 1, 36—37 (англ.)

46504. **Простой оптический гониометр для определения ориентировки кристаллов алюминия. Биксель** (Ein einfaches optisches Goniometer zur Orientierungsbestimmung von Aluminiumkristallen. Bichsel H.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. and Techn., 1957, 23, № 10, 313—318 (нем.)

Сконструирован двухкруговой оптич. гониометр на базе цейссовского металл-микроскопа для определения ориентировки Al-кристаллов. Исследованы текстуры Al методом фигур травления. Максим. яркость рефлекса в окуляре микроскопа наблюдали при положении плоскости (100) куба травления перпендикулярно световому лучу или при двойном отражении луча от ребер куба. Точность определения максимума рефлекса составляла ±1°. Индексы текстур определяли по ф-лам $(h,\ k,\ l) = (\cos\delta_1,\ \cos\delta_2,\ \cos\delta_3)$ и $[u,\ v,\ w] = [\cos\alpha_1\sin\delta_1,\ \cos\alpha_2\sin\delta_2,\ \cos\alpha_3\sin\delta_3]$, где α — угловой отсчет по горизонтальному и δ — угловой отсчет по вертикальному кругу оптич. гониометра для максим. рефлекса от плоскостей F_1, F_2, F_3 куба травления. Определена ориентировка кристаллов включений, напр. Si. Найдена устойчивая ориентировка кристаллов Si с отношением к ориентировке кристаллов Al как в двойниках шпинели. А. Лошманов

46505. Простое приспособление к камере вращения монокристаллов, повышающее точность измерения периодов идентичности. Матисон (A simple adapter for rotation cameras to improve the accuracy of measurement of identity periods. Mathieson A. McL.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 5, 351-354 (англ.)

Показано, что ошибка в определении периода идентичности в камере вращения монокристаллов может быть представлена в виде $\Delta a/a = k[1-(\pi-2\nu)/\pi \cos\nu]\cos^2\nu \cdot \operatorname{cosec}\nu$, где ν — половина угла конуса, образующего n-слоевую линию. При помощи полученного соотношения возможно путем линейной интерполяции получать точные значения a при условии, что зарегистрированы линии с ν, близкими к 90°. Для этого предложено приспособление, позволяющее регистрировать дифракционную картину на узкую пленку, образующую полуцилиндрич. поверхность, ось которой совпадает с рентгеновским первичным пучком. Планка располагается так, чтобы зарегистрировать слоевые линии с ν, близкими к 90°. Графич. интерпретация к $\nu = 90°$ дает возможность определить a с точностью 0,1%. Приведены результаты определения периодов идентичности в кристаллах пироглютаминовой к-ты и метайодата изокриптоплюрина.

А. Бабад-Захряпин

46506. Электронные микроскопы. Тадано Фумия, Кобунси, 1957, 6, № 68, 583—586 (японск.)

Обзор. А. Сарахов

46507. Получение и измерение сверхвысокого вакуума. Бейкер, Ярвуд (Die Erzeugung und Messung von Ultra-Hochvakuum. Backer F. A., Yarwood J.), Vakuum-Technik, 1957, 6, № 7, 147—153 (нем.)

Обсуждены методы получения и измерения давлений $< 10^{-7}$ *мм* рт. ст. Предложена конструкция дифференциального винтового запорного механизма (ДМ) к цельнометаллич. вентилю типа Альперта. Предложено омеднять края коваровых трубок, чтобы исключить проникновение серебра из припоя в ковар. ДМ выполнен из Al- и фосфористой бронз, что исключает заедание деталей при работе вентиля. Крутящий момент 3,5 *кгм* на винте ДМ создает давление на запорном коваровом конусе $\geqslant 1$ *т*. Вентиль с ДМ может служить для дозирования газа $\sim 10^{-12}$ *л/сек.*

А. Лошманов

46508. Конвекционный манометр для широкой области давлений. Мак-Миллан, Бух (Wide-range thermal convection manometer. McMillan Juan A., Buch Tomás), Rev. Scient. Instrum., 1957, **28**, № 11, 881—882 (англ.)

Манометр Пирани перекрывает диапазон давлений 10^{-4} — 1 *мм* рт. ст. При больших давлениях теплопроводность газа перестает зависеть от давления, а конвекция не играет существенной роли, так как т-ра нити мала (200°). Используя явление конвекции (повышая т-ру нити до 1000°), можно расширить пределы измерений до атмосферного давления. Конструкция манометра отличается от обычной наличием дополнительного экрана между горячей нитью и холодной стенкой, который служит для создания двух изолированных потоков, и дополнительной внешней стеклянной стенки, защищающей холодную стенку манометра от внезапного изменения т-ры. Если в качестве холодной стенки используется стекло, то время запаздывания $\geqslant 1$ мин.; в случае применения металла оно уменьшается до нескольких секунд. Поскольку W легко окисляется, предпочтительнее использовать Pt, хотя она имеет меньшее уд. сопротивление. Калибровка абс. манометром по воздуху и H_2 обнаруживает заметную разницу, связанную с отличиями в теплопроводности и вязкости у обоих газов. В случае конвекции, перпендикулярной к градиенту т-ры, чувствительность зависит от расположения прибора и оказывается максимальной при строго вертикальном положении.

Э. Финкель

46509. Особенности двух масляных диффузионных насосов. Цзинь Цзянь-чжун, Чэн Вэй-лунь, Сюй Дэ-лу, Кэсюэ тунбао, Научн. Вестн. Scientia, 1957, № 13, 404 (кит.)

Краткое описание двух трехступенных паромасляных диффузионных вакуумных насосов, построенных в Ин-те физики АН Китая. Скорости откачки насосов 330 и 1500 *л/сек.*

Сун Ин Чжу

46510. Удаление галогенидов ртути из диффузионного насоса восстановлением борогидридом натрия. Керт, Уорф (Removal of mercury halides from diffusion pumps via reduction with sodium borohydride. Kurth Virginia, Warf James C.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 75 (англ.)

Предложен метод очистки диффузионного насоса от галогенидов Hg с помощью боргидрида Na. Т. Б.

46511. Образование пузырьков при кавитации. Вакэсима, Киваки (Wakeshima Hiromu, Kiwaki Mitsuaki), Кобэ сёсэн дайгаку киё. Рикогакухэн, Rev. Kobe Univ. Mercant. Marine. Scient. and Technol. Sec., 1956, № 3, 47—52 (японск.; рез. англ.)

С помощью деаэратора нового типа, основанного на принципе кавитации, проведено фотографич. исследование размера и плотности пузырьков, образующихся в жидкости при кавитации в различных условиях. Рассмотрена зависимость этих величин от окружающих условий. Резюме авторов

46512. Радикальный плотномер жидкости с галогенными счетчиками. Фурман К. С., Научно-техн. бюл. Н.-и. ин-та теплоэнерг. приборостр., 1957, № 4 (37), 11—19

Рассмотрены 2 модификации радиоактивного метода определения плотности: А) по изменению интенсивности прямого пучка γ-лучей после прохождения их через измеряемую среду; Б) по изменению интенсивности пучка γ-лучей, рассеянного измеряемой средой. Даны принципиальные основы модификации А, а также оценена чувствительность прибора. Показано, что при $2 \leqslant z \leqslant 30$ влияние изменения состава жидкости на результат измерения плотности невелико. Описан принцип действия, принципиальная электрич. схема и конструкция прибора ПЖР-1. Интервал измерения 0,6—2,0 *г/см³*. Для эксплуатации на водородсодержащих жидкостях необходима тарировка. Погрешность $\leqslant \pm 2\%$. Даны рекомендации по монтажу и эксплуатации, а также необходимые меры по технике безопасности.

Э. Финкель

46513. Вискозиметр с вращающимися дисками. Мерча, Мерча, Урсу (Un vîscozimetru cu disc rotitor. Mercea V., Mercea J., Ursu I.), Studii şi cercetări fiz. Acad. RPR, 1957, 8, № 2, 135—141 (рум.; рез. русск., франц.)

Описаны 2 модели, служащие для непрерывного измерения вязкости газовых смесей. Основной частью приборов являются 2 горизонтальных диска, расположенных один над другим. Нижний диск вращается с постоянной угловой скоростью, верхний, подвешенный на упругой нити, вовлекается в движение вязким трением газа между дисками. Угол закручивания зависит от вязкости газа и расстояния между дисками. Погрешность приборов составляет 1—2%. Отмечается хорошая воспроизводимость результатов. Приводятся данные измерений для ряда смесей газов. А. К.

46514. Опыты с электрическим ротационным вискозиметром. Коукал, Лешек, Новый (Příspěvek ke zkušenostem s elektrickými rotačními viskosimetry. Koukal Antonín, Lešek František, Nový Karel), Chem. průmysl, 1957, 7, № 6, 304-305 (чешск.)

Описываемый прибор пригоден для жидкостей с быстро меняющейся вязкостью. Он основан на измерении тормозящей силы, действующей на щуп, опущенный в исследуемую жидкость и вращаемый синхронным мотором. Измерительная схема состоит из двух сельсинных моторов и компенсационного устройства, соединенного с микро- или миллиамперметром. Вязкость η (в *спуаз*) определяется по показаниям *I* этого прибора. Приведены графики зависимости η—*I* для различных жидкостей. А. Кислинский

46515. **Вибрационный вискозиметр для исследования релаксации в разбавленных растворах полимеров.** Зимм (Vibrating viscometer for relaxation studies on dilute polymer solutions. Zimm Bruno H.), J. Polumer Sci., 1957, 26, № 112, 101—104 (англ.)

Описан прибор для измерения действительной части комплексного выражения вязкости разб. р-ров высокополимерных в-в. Измерение основано на определении методом резонанса релаксационной частоты р-ра, являющейся функцией его вязкости. Образец наливают в небольшой стеклянный сосуд-резонатор, установленный на пьезоэлектрич. пластинке, колебания которой возбуждаются электромагнитным вибратором. Прибор предварительно калибруется по эталонным жидкостям. А. Кислинский

46516. **Измерение тиксотропии прибором «Реомат-15».** Эпрехт (Die Thixotropiemessung mit dem Rheomat «15». Epprecht A. G.), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 18, 407—408 (нем.)

Кратко описан прибор, состоящий из трехступенчатого ротационного вискозиметра Куэтта с 30-полюсным синхронным мотором и генератора частоты на 16 ступеней. От прежней модели прибор отличается возможностью переключения на ходу с одного градиента скорости на другой. Процесс измерения состоит из ряда отсчетов показаний стрелки прибора через равные промежутки времени в моменты переключения на следующую ступень вращения: сначала в сторону увеличения скоростей, затем — уменьшения их. Произведения полученных значений на константу прибора дают значения напряжения сдвига, а по таблице находятся соответствующие градиенты скорости. По полученным результатам строится график и вычисляются другие реологич. величины. А. Кислинский

46517. **Определение вязкости нестабильных промышленных суспензий с помощью вискозиметра Стормера.** Валт, Фаури (Determination of the viscosity of unstable industrial suspencions with the aid of a stormer viscosimeter. Walt P. J. Van der, Fourie A. M.), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 12, 709—723 (англ.)

Описывается вариант вискозиметра Стормера, снабженный приспособлением для автоматич. перемешивания образца. Прибор испытан и прокалиброван на ряде ньютоновских жидкостей; отклонения результатов измерений от действительных значений вязкости составляли $\leqslant 3\%$. Описывается применение прибора для исследования суспензий как при ламинарном, так и при полутурбулентном режиме. Приводятся таблицы с результатами испытания, полученными на четырех суспензиях разного характера. А. Кислинский

46518. **Прибор для измерения упругих свойств весьма мягких гелей.** Скотт-Блэр, Бернетт (An apparatus for measuring the elastic properties of very soft gels. Scott Blair G. W., Burnett J.), Lab. Practice, 1957, 6, № 10, 570—572 (англ.)

Описан прибор, пригодный для измерения модулей упругости в пределах 10—1000 *дн/см²* и примененный для исследования створаживающегося молока. Изучаемое в-во наливается в U-образную трубку, присоединенную одним коленом к почти горизонтальному градуированному капилляру, содержащему каплю окрашенного спирта. Другое колено трубки посредством 4-ходового крана связано с бутылью со сжатым воздухом. Давление воздуха отмечается по манометру. Наблюдение состоит в ряде отсчетов времени и положения спирт. капли в капилляре после того, как снято давление на образец, и выражается в виде графика. Кратко описаны и обсуждены результаты исследования авторов, выполненные на данном приборе. А. Кислинский

46519. **Прибор для измерения абсолютной интенсивности ультразвука. Михайлов И. Г., Шутилов В. А.,** Акуст. ж., 1957, 3, № 4, 379—380

Описан калориметр, изготовленный из дюаровского сосуда в форме рога, наполненного спец. обработанным оливковым маслом и закрытого с широкого конца стеклянным окошком толщиной 0,4 *мм*. Вырезанный диафрагмой пучок ультразвуковых волн проходит через окошко, полностью поглощается в жидкости, в результате чего жидкость нагревается. Подъем т-ры контролируется по расширению жидкости, наполняющей калориметр, за которым следят по изменению уровня жидкости в капилляре, присоединенном к калориметру на шлифе. Возможно измерение интенсивностей 0,05—30 *в/см²*. Погрешность измерения интенсивности $\leqslant 10\%$. Б. Кудрявцев

46520. **Новый светосильный масс-спектрометр для измерения интенсивности атомных и молекулярных пучков.** Бернхард (Ein neues lichtstarkes Massenspektrometer zum Nachweis von Atom- bzw. Molekularstrahlen. Bernhard F.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 2, 68—73 (нем.)

Разработан масс-спектрометр для определения интенсивности атомных и мол. пучков. Молекулы пучка подвергаются ионизации электронным ударом в ионном источнике с эффективностью $\sim 1\%$. Магнитный анализатор основан на применении принципа фокусировки заряженных частиц в магнитном поле с круговыми границами (Корсунский, Ж. эксперим. и теор. физ., 1944, 14, 459). Разрешающая сила ~ 170. Светосила анализатора такова, что $\sim 20\%$ вышедших из источника ионов попадает в регистрирующее устройство, представляющее собою сцинтилляционный счетчик ионов с фотоумножителем. Для подавления фона применена модуляция мол. пучка на входе в ионный источник. В. Васильев

46521. **Расчет разрешающей способности и выбор циклов для трехступенчатого радиочастотного масс-спектрометра. Щербакова М. Я.,** Ж. техн. физики, 1957, 27, вып. 3, 599—605

Теоретически исследован процесс разделения ионов по массам в трехступенчатом ВЧ-масс-спектрометре типа Беннета. Показано, что для того чтобы ионы с массовым числом M_0 при прохождении анализатора получили максим. приращение энергии и были выделены, необходимо, чтобы постоянный потенциал сеток U (*в*), расстояние между сетками в ступенях s (*см*) и частота модулирующего потенциала f (*Мгц*) удовлетворяли ф-ле $M_0 = 0{,}266\ U/s^2f^2$, а расстояния между первыми сетками 1-й и 2-й (a_1) и 2-й и 3-й (a_2) ступеней удовлетворяли равенствам $a_1 = 2{,}69ns$, $a_2 = 2{,}69ms$, где целые числа n и m (циклы) показывают, сколько периодов модулирующего напряжения уложится в отрезки времени, за которые выделенный ион пролетит расстояния a_1 и a_2 соответственно. Получена ф-ла для разрешающей способности и предложен метод оптимального выбора циклов для 1-го и 2-го пространств дрейфа. Найдено, что для ВЧ-масс-спектрометра Таунсенда число циклов следует ограничить величиной $(n + m) = 16$; это должно позволить получить разрешающую способность, равную 20—30. В. Васильев

46522. Химический дозиметр типа Fe^{2+}/Fe^{3+}. Спурный, Грушка (Chemický dosimetr typu Fe^{2+}/Fe^{3+}. Spurný Zdeněk, Hruška Jiří), Jaderná energie, 1957, 3, № 12, 401—405 (чешск.)

Изучены свойства ферросульфатного дозиметра (Д) при действии мягких рентгеновских лучей. Д представляет $1 \cdot 10^{-3}$ *M* р-р $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 0,8 н. H_2SO_4. Конц-ия Fe^{2+} и Fe^{3+} определялась обычными методами титрования и калориметрически. Конц-ия Fe^{3+} в р-ре невоспроизводимо меняется в течение первых 5 час. после приготовления р-ра вследствие самопроизвольного окисления Fe^{2+}. В дальнейшем изменение незначительно, но через несколько дней р-р становится малопригодным для дозиметрич. измерений. Квантовый выход (КВ) процесса постоянен (с точностью до 10%) при дозе > 1000 рентген и равен 21 атому на 100 *эв*. При меньших дозах КВ больше и воспроизводится с точностью до 30%. Дозе 0—300 рентген соответствует КВ, равный 40 атомам на 100 *эв*. Установлена возможность применения Д при малой интенсивности, вплоть до 1,8 рентген/мин. После прекращения облучения конц-ия Fe^{3+} незначительно увеличивается в течение нескольких минут. Сделан вывод, что при дозах > 1000 рентген описанный Д более удобен, чем ионизационный. В. Свиридов

46523. Улучшенный чувствительный α-сцинтилляционный счетчик для радона. Лукас (Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. Lucas Henry F.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 9, 680—683 (англ.)

Описана улучшенная конструкция сцинтилляционного счетчика для радона. Сцинтиллятор — ZnS(Ag). Применение стали и кварца в качестве материалов для счетчика сильно уменьшает скорость счета фона по сравнению с ранее описанными конструкциями. Для получения воспроизводимости в эффективности счета оказалось необходимым сделать электрически проводящей внутреннюю поверхность кварцевого окна счетчика. Прибор пригоден для счета образцов радона с активностью вплоть до 10^{-14} *кюри*. Г. Радзиевский

46524. Автоматическое регулирование температуры адиабатического экрана калориметра. Забетакис, Крейг, Стерретт (Automatic adiabatic calorimeter shield control. Zabetakis M. G., Graig R. S., Sterrett K. F.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 7, 497—501 (англ.)

Разработано устройство для автоматич. регулирования равенства т-р адиабатич. экрана калориметра и самого калориметра. Измерение разности т-р производится термопарами (Cu—Fe). Э.д.с. термопар измеряется зеркальным гальванометром, световой зайчик которого управляет фотоумножителями, помещенными на расстоянии 5 *м* от гальванометра. Фотоумножителей 4. Один — для повышения т-ры, другой — для понижения т-ры, а остальные два — для блокировки при чрезмерном отклонении т-ры. Фотоумножители, через ламповую схему, управляют сетками тиратронов, в анодную цепь которых включены реле. Последние закорачивают или включают баластные сопротивления в цепи нагревателя экрана и одновременно включают реверсивный мотор автотрансформатора питания этого нагревателя. Таким образом, регулирование получается комбинированным; 3-позиционным и астатич. с постоянной скоростью. Установлено 3 таких регулятора (верх, низ и середина экрана). И. Ихлов

46525. Определения температур плавления в пределах 100—350° с точностью 0,1. Сообщение II. Раст (Schmelzpunktbestimmung auf 1/10 Grad. 2. Mitteilung. Rast K.), Cem.— Ingr — Techn., 1957, 29, № 4, 277—279 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработанная и описанная ранее методика определения т-р плавления в-в между 100 и 282° с точностью до 0,1° путем дифференциальных измерений по сравнению с т-рой плавления для в-в типа ацетанилидов, расширена в данной работе до т. пл. 350°, благодаря применению анилидов терефталиевой к-ты и бензидинов. Т-рой плавления считается т-ра исчезновения последних кристалликов. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 40004. А. Говоров

46526. Криостат погружения общего назначения. Фускилло, Крауткопф (General purpose immersion cryostat. Fuschillo N., Krautkopf D. W.), Rew. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1060—1061 (англ.)

Разработана конструкция криостата для работы в области т-р от 300 до —150°. Основой его служит дюар из пирекса, закрываемый люцитовой крышкой. На крышке крепится система нагрев-охлаждение, измерения т-ры и сам образец. Предусмотрена возможность визуального наблюдения образца через диаметрально противоположные просветы в серебрении шириной ∼ 1 *см*. Рабочие жидкости выбираются в зависимости от требуемого интервала т-р. Охлаждение осуществляется циркулированием жидкого N_2 по тонкостенному змеевику из нержавеющей стали. Выводимые наружу концы змеевика заключены в вакуумные рубашки из нержавеющей стали. Нагревание осуществляется пропусканием электрич. тока по тому же змеевику. Высокая однородность т-ры во всем рабочем объеме (350 *см*^{3}) достигается помещением коаксиально змеевику полого Cu-цилиндра. Т-ра измеряется термопарой медь — константан. Э. Финкель

46527. Метод предотвращения закупоривания выходных отверстий для азота в сосудах для хранения жидкого гелия. Смолман (Method for prevention of plugged nitrogen vents on liquid-helium storage vessels. Smallman C. Russell), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 11, 962 (англ.)

Предлагается простой способ предотвращения конденсации влаги из воздуха и закупоривания выходных отверстий для жидкого азота в сосудах для хранения жидкого He. На верхнюю часть сосуда одевается полиэтиленовый мешок. Горлышко сосуда с He проходит сквозь отверстие в дне мешка, а выходные отверстия для жидкого N_2 оказываются внутри мешка. Верхняя часть мешка очень плотно прикрепляется к горлышку сосуда с He, в то время как нижняя его часть закрепляется только эластичной лентой. Ток сухого N_2 за счет естественного кипения выходит из отверстий в мешок и просачивается из него в окружающую атмосферу под эластичной лентой, играющей роль клапана. Э. Финкель

46528. Вакуумная прокладка для низких температур. Спис, Рейнолдс, Боксер, Пирсон (Vacuum gasket at low temperatures. Spees A. H., Reynolds C. A., Boxer A., Pearson G.), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1090 (англ.)

Предлагается способ изготовления кольцевой прокладки из Al-проволоки для систем, работающих при низких т-рах (напр., в жидком He I и II). Преимущество Al по сравнению с другими материалами состоит в дешевизне и в том, что т-ра перехода к состоянию сверхпроводимости очень низка (1.2°K). Последнее позволяет использовать его в экспериментах с He, в которых Hg и In неприменимы. Если явление сверхпроводимости уплотнения несущественно, то с успехом может применяться Pb. Э. Финкель

46529. Применение электрического зонда к исследованию турбулентных пламен. Деннистон, Оксендайн, Кнапшефер, Берджесс, Карловиц (Applications of the electronic probe to the study of turbulent flames. Denniston D. W., Jr,

Oxendine J. R., Knapschaefer D. H., Burgess D. S., Karlovitz B.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 1, 70—75 (англ.)

Описано применение цилиндрич. зондов (З) из Pt, W или нихрома диам. 0,5—0,8 *мм* с длиной обнаженной части от нескольких *мм* до 3 *см* как метода изучения структуры турбулентных пламен. Приведены детали метода: характеристики электрич. схемы, способ уменьшения сигналов, вызванных ионизацией сгоревшего газа при регистрации пика ионизационного тока в зоне р-ции, испытания З на искусственно вызванных вибрациях ламинарного пламени. Описана техника основных измерений с помощью З: наиболее вероятного положения волны горения и среднеквадратичного смещения ее от наиболее вероятного положения $(\bar{y}^2)^{1/2}$. На основании линейного возрастания его с высотой пламени h принимается: $(\bar{y}^2)^{1/2} h = v^1/U$, где v^1 — среднеквадратичная пульсационная скорость, U — осевая компонента средней скорости потока. Непосредственно измеренная электротермоанемометром v^1 близка к определенной с помощью З только при введении его в пламя со стороны сгоревшего газа. Одно из применений З — обнаружение разрывов в пламени как признака его нестабильности А. Соколик

46530. Аппаратура для изучения фотохимических реакций импульсными лампами при высоких интенсивностях света и энергиях. Клессон, Линдквист (A flash photolysis apparatus for photochemical studies at very high light intensities and energies. Claesson Stig, Lindqvist Lars), Akriv kemi, 1957, **11**, № 6, 535—559 (англ.)

Схема описываемой установки полностью совпадает с опубликованной ранее (Porter G., Proc. Roy. Soc., 1950, **A220**, 284). В установке использованы разработанные спец. мощные фотолизные кварцевые импульсные лампы с длительностью светового импульса ~ 100 μсек. работающие при 12 кв и 350 μф. В качестве источника для измерения пропускания использовалась импульсная кварцевая лампа меньшей интенсивности с длительностью ~ 10 μсек. Время между вспышками регулировалось в пределах от 20 μсек. до 1 сек. посредством реле времени, собранного по схеме фантастрона. В качестве примера, иллюстрирующего работу аппаратуры, приведены изменения спектра поглощения хлорофилла «в», растворенного в бензоле; конц-ия р-ра ~ 10^{-7} *М*. Основные измерения производились фотографически в области спектра 420—540 *м*μ. Сделана попытка измерить изменения поглощения фотоэлектрически. Для этой цели использовался монохроматор, установленный на одну длину волны. Световой поток регистрировался фотоэлементом, включенным на вход электронного осциллографа с полосой пропускания 0—1 *Мгц*. Применялась спец. схема, которая меняла яркость пятна на экране в зависимости от его скорости движения по экрану. Была обнаружена новая полоса поглощения ~ 498 *м*μ, возникающая в хлорофилле «в» под действием мощного светового импульса. Время жизни, определенное фотографически, равно 1000 μсек. При увеличении содержания O_2 в р-ре время жизни уменьшалось. О. Д.

46531. Новый двойной проектор. Прейсс (*Ein* neuer Doppelprojektor. Preuss Ekkehard), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI, London, Pergamon Press, 1957, 462—463 (нем.)

Приведены основные характеристики нового проектора фирмы Штейнхель, предназначенного для одновременного сравнения двух пластинок или пленок. 2 каретки расположены одна над другой и допускают независимую установку. С помощью раздельных проектирующих систем возможно выравнивание дисперсий, отличающихся до 20%. В. Дианов-Клоков

46532. Простой прибор для разделения в противотоке. Вихтерле, Микеш (Jednoduché protiproudné roztřepavadlo. Wichterle Otto, Mikeš Otakar), Chem. listy, 1957, **51**, № 8, 1569—1574 (чешск.)

Описано устройство лабор. прибора для противоточного разделения жидкостей. Прибор представляет собой серию ячеек — стеклянных трубок спец. формы, укрепленных на общем качающемся штативе. Приведено несколько схем соединений ячеек и пример использования прибора. Miloš Ryba

46533. Противоточное распределение. Часть 1. Уэбб (Counter-current distribution. Part I. Webb R. F.), Lab. Practice, 1957, **6**, № 12, 697—699 (англ.)

Краткий обзор применения метода противоточного распределения для препаративных и аналитич. работ. Библ. 7 назв. А. Хохлов

46534. Исследование мономолекулярных пленок. VI. Микропипетка для точного дозирования небольших количеств растворов веществ в летучих растворителях. Калоусек, Шюц, Лессе (Výzkum monomolekulárních filmů. VI. Mikropipeta pro přesné dávkování malých množství roztoků látek v těkavých rozpouštědlech. Kalousek Mirko, Schütz Alexander, Lesse Pavel), Chem. listy, 1957, **51**, № 5, 991—993 (чешск.); Collect. Czechosll. chem. communs, 1958, **23**, № 3, 533—535 (нем.; рез. русск.)

Описана пипетка для нанесения малых доз р-ра при изучении мономолекулярных пленок. Для устранения прилипания остатков р-ра к стенкам пипетки носик пипетки после вытекания р-ра обмывают несколькими каплями чистого р-рителя из вспомогательной пипетки. Точность дозировки ~ 0,2%. Часть V см. РЖХим, 1956, 22125. O. Knessl

46535. Выделение труднорастворимых осадков из сильно разбавленных растворов. Мар, Кламберг (Über die Abscheidung schwerlöslicher Niederschläge aus hochverdünnten Lösungen. Mahr Carl, Klamberg Horst), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 12, 795—799. Diskuss., 799—800 (нем.)

Предложен метод хроматографич. выделения труднорастворимых соединений из р-ров с их ультрамалой конц-ией. Прибор состоит из двух стеклянных дисков (Д) диам. ~11 *см*, плотно прилегающих один к другому. В центре нижнего Д имеется отверстие, через которое проходит капилляр, опущенный в сосудик с анализируемым р-ром. Между Д помещают бумажный фильтр, предварительно пропитанный р-ром, играющим роль осадителя для определенного элемента. Благодаря капиллярному эффекту р-р из сосудика попадает на фильтр (3—5 *мл/час*), где определяемый элемент концентрируется, а затем может быть определен как качественно, так и количественно. Для анализа больших кол-в р-ра предложен другой прибор, состоящий из небольшой склянки, в которую плотно вставляется стеклянная трубочка (Т) длиной 5 *см*. В верхнюю часть Т впаян стеклянный фильтр. Конец Т пришлифован к верхней части прибора, состоящей из резервуара для анализируемого р-ра и трубки, через которую р-р попадает в склянку. Между шлифами помещают круглый бумажный фильтр. диам. 8 *мм*. Для колич. определения выделенных элементов фильтр сжигают. Анализ проводят на спектрофотометре Цейса. Предложенный метод позволяет выделять из сильно разб. р-ров < 0,01 : 10^6 Fe, Cu, Ni, Pb, Cd. Опыты, проведенные с изотопом Fe^{59} (с уд. активностью 0,003 и 1,46 *μкюри/мг*), показали возможность применения метода к радиоактивным элементам. Полнота выделения во всех случаях колеблется от 90 до 105% от первоначально взятого кол-ва определяемого элемента. Ю. Б.

46536. **Электронная схема для дифференциальной полярографии с капельным ртутным электродом.** Крюгерс (Elektronischeschakelaar voor de differentiaalpolarografie met een duppelende kwikelektrode. Krugers J.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 50, 672—674 (гол.; рез. англ.)

Описана схема для дифференциальной полярографии, в которой для коммутирования тока вместо вращающегося переключателя (Ishibashi M., Fujinaga T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 68) использован блок из четырех полупроводниковых триодов, обладающих воспроизводимым сопротивлением и более надежных в работе. В качестве генератора прямоугольных импульсов применен вращающийся переключатель.

Ю. Плесков

46537. **Разработка полярографа — самописца с фотоэлектрическим усилителем.** Михельссон (Über die Entwicklung eines Tintenschreiberpolarographen mit lichtelektrischem Verstärker. Michelsson Paul), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 715—718 (нем.)

Описан автоматич. полярограф, в котором регистрация полярограмм производится при помощи самописца на бумажной ленте, движущейся синхронно с перемещением движка потенциометра. Ток, протекающий через ячейку, усиливается при помощи фотоэлектрич. усилителя.

Ю. Плесков

46538. **Устройство для измерения кривой поляризации.** Хуа Бао-дин, Хуасюэ тунбао, 1957, № 9, 24—35, 12 (кит.)

Обзор. Библ. 5 назв. Сун Ин Чжу

46539. **Точное измерение pH. Часть I. Определение понятия pH. Часть II. Источники ошибок при измерении pH. Часть III. Обсуждение примеров.** Матток (The accurate measurement of pH. Part I. Definitions of pH. Part II. Sources of experimental error in pH measurement. Part III. Discussion of examples. Mattock G.), Lab. Practice, 1957, 6, № 8, 444—446; № 9, 521—525; № 10, 577—580 (англ.)

I. Обзор. Показана ограниченность различных определений понятия pH (шкалы Хичкока — Тейлора, Мак-Иннеса, Национального Бюро Стандартов США и Британского Управления Стандартов). При измерении pH с точностью до 0,002 ед. pH следует подбирать в каждом конкретном случае «оперативную» шкалу pH. *II*. Рассматриваются различные эксперим. ошибки при измерении pH, вызванные наличием жидкостных соединений, солевым эффектом, особенностями различных электродных стекол и электродов сравнения. *III*. Обсуждается влияние различных факторов на точность измерения pH крови, морской воды и др.

Ю. Плесков

46540. **Быстрозаписывающий точный прибор для непрерывной регистрации сопротивления электролита.** Андерссон, Стенхаген, Мелландер (Fast-writing precision apparatus for continuous recording of electrolytic resistance. Andersson Carl-Ove, Stenhagen Einar, Mellander Olof), Acta chem. scand., 1956, 10, № 8, 1317—1326 (англ.)

Описан прибор для непрерывной регистрации сопротивления электролита. Р-ция прибора на изменение сопротивления от 2 до 1900 *ом* составляет < 5 сек. Уровень шумов эквивалентен изменению сопротивления на $\sim 1:10^6$ при измеренном сопротивлении **500 *ом*.** Чувствительность прибора без учета шумов и дрейфа нуля может достигать $1:10^5$ при условии, что сопротивление электролита не зависит от т-ры.

Из резюме авторов

46541. **Вольтамперометрия при контролируемом токе. Автоматическая запись с помощью твердых электродов.** Адамс, Вурхис (Voltammetry at controlled current. Automatic recording at solid electrodes. Adams Ralph N., Voorhies John D.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 11, 1690—1694 (англ.)

С целью увеличения области применения вольтамперометрии с твердыми электродами сконструирован самопишущий прибор, имеющий ряд преимуществ перед обычным полярографом. В приборе осуществлена строгая линейность изменения тока во времени и применена 3-электродная система для измерения потенциала рабочего электрода в цепи, через которую не течет ток, способный вызвать электролиз. Строгая линейность в изменении тока, источником которого служит выпрямитель или батарея с напряжением 120 *в*, достигается применением геликоидного сопротивления (5 *ком*, 10 витков) с отклонением от линейности в 0,1% включенного в цепь источника тока по схеме делителя напряжения и равномерно вращаемого синхронным мотором со скоростью 1 об/мин, отвечающей скорости изменения тока в 2 *μа/мин*. В качестве непрерывно показывающего милливольтметра для измерения потенциала между рабочим и сравнительным электродами использован pH-метр фирмы Лидс и Норсруп, модель 7664, присоединяемый непосредственно к самописцу. Скорость перемещения ленты самописца 12,5 *мм/мин*. Рабочим электродом служит Pt-проволока, вращаемая со скоростью 600 об/мин, сравнительным и экранированным электродами — насыщ. каломельный и Pb-$PbSO_4$-полуэлементы соответственно. Потенциалы полуволн хорошо изученных редокс-систем, измеренные с помощью нового прибора, прекрасно согласуются с табличными значениями, полученными с помощью обычного полярографа. Прибор и метод могут быть с успехом применены также для полярографич. анализа систем, имеющих высокое омич. сопротивление, в частности неводн. систем.

А. Горюнов

46542. **Прибор для измерения разности потенциалов конденсаторным методом.** Бурштейн Р. Х., Ларин Л. А., Ж. физ. химии, 1958, 32, № 1, 194—19[?] (рез. англ.)

В описанном приборе электродом сравнения служит Pt-пластинка, опаянная стеклом, благодаря чему при изучении влияния адсорбированных газов на работу выхода электрода сильно снижается адсорбция на электроде сравнения. Вибрация исследуемого электрода осуществляется при помощи электромагнита, расположенного далеко от электродов, что уменьшает помехи; исследуемый электрод подвижно закреплен в приборе при помощи стеклянного сильфона.

Ю. Плесков

46543. **О новых электродных стеклах.** Швабе (Über neue Elektrodengläser. Schwabe Kurt), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1957, 6, № 5, 851—85[?] (нем.)

Описаны свойства нового универсального стекла (УС) для изготовления стеклянных электродов, содержащего окислы тяжелых металлов (в частности, U). УС легко обрабатывается и, по сравнению с распространенным стеклом Мак-Иннеса, обладает вдвое большей электропроводностью χ и впятеро меньшей растворимостью. Электроды, изготовленные из УС, можно использовать для измерений в щел. р-рах при высоких т-рах до pH 13 (в буферных р-рах) и до pH 11,5 (в 1 н. NaCl). Вследствие большой χ стекла, отпадает необходимость пользоваться при измерении pH ламповым усилителем.

Ю. Плесков

46544. **Конструирование газовых хроматографов.** Спраклен (The development of gas chromatographs. Sprаcklen S. B.), ISA Journal, 1957, 4, № 11, 514—517 (англ.)

Рассматриваются общие принципы проектирования и изготовления газовых хроматографов на примере прибора, изготовленного автором. Описано устройство

и приведены схемы отдельных узлов, обеспечивающих постоянство т-ры и потока газа, анализ компонентов смеси на выходе колонны и т. д. Рассмотрены также вопросы безопасности работы прибора. Л. Дмитренко

46545. **Программноуправляемый газовый хроматограф для препаративного разделения смесей органических веществ. I. Хейльброннер, Ковач, Зимон** (Programmgesteuerten Gas-Chromatograph zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen. I. Heilbronner E., Kováts E., Simon W.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2410—2420 (нем.; рез. англ.)

Описан принцип действия и устройство автоматически действующей (по заданной программе) установки, предназначенной для препаративного разделения легколетучих сложных смесей в-в, напр. таких как эфирные масла. Установка производит следующие операции: подает заданную порцию (0,1—1,0 *см*³) исходной смеси из резервуара на хроматографич. колонку (стальную V- или W-образную, длиной 200—400, диам. 1,5 *см*), производит разделение порции на компоненты и собирает каждый компонент в соответствующий приемник. Процесс автоматически повторяется желаемое кол-во раз, при этом одинаковые компоненты собираются вместе в охлаждаемых приемниках и там конденсируются. В последнем случае в-ва находятся значительно меньшее время при высокой т-ре по сравнению с дистилляционным методом разделения, поэтому термолабильные компоненты не разрушаются в процессе разделения. Л. Дмитренко

46546. **Приспособление для измерения величины R_f. Клементс** (Device for measuring R_f values. Clements Robert L.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 160—161 (англ.)

Простое приспособление для измерения R_f при хроматографии на бумаге состоит из прямоугольного равнобедренного треугольника, гипотенуза которого крепится за один конец у горизонтального катета и может поворачиваться. На вертикальном катете нанесена шкала с делениями 0—100, на горизонтальном имеется движок. Для измерения R_f треугольник накладывают на хроматограмму, горизонтальный катет совмещают с линией нанесения, движок отодвигают от конца крепления гипотенузы на расстояние, пройденное фронтом проявителя, и совмещают его с местом нанесения смеси. Вращая гипотенузу, накладывают ее на проявленные пятна и по вертикальной шкале производят отсчет величины R_f (гипотенуза изготовляется из прозрачного материала). Л. Дмитренко

46547. **Зарубежные автоматические газоанализаторы, основанные на хроматографическом методе анализа. Фесенко Е. П.**, Заводск. лаборатория, 1958, **24**, № 1, 123—128

Обзор. Библ. 7 назв. А. Сарахов

46548. **Использование ионизационного манометра в качестве детектора в газовой хроматографии. Райс, Брайс** (An ionization gauge detector for gas chromatography. Ryce S. A., Bryce W. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 11, 1293—1297 (англ.)

Для колич. оценки компонентов смеси газа используется обыкновенный ионизационный манометр, на сетку которого подается +(15—18), а на анод —(15—18) *в*. Так как потенциал ионизации газов (исключая инертные) лежит ниже 15 *в*, то при наличии в детекторе газа в цепи катод — анод появляется ток, который затем усиливается с помощью радиотехнич. устройства и регистрируется. В качестве носителя используется He, который в этих условиях не ионизируется из-за высокого потенциала ионизации (24,5 *в*). Детектор с помощью двух игольчатых кранов включается на выходе из колонки и через него пропускается часть газа (< 13%). Скорость пропускания устанавливается такой, чтобы давление газа в детекторе было в пределах 0,02—1,5 *мм* рт. ст. Чувствительность детектора по углеводороду достигает $5 \cdot 10^{-11}$ моля газа. Колич. измерения не зависят от скорости и давления газа в колонке, т-ры газа и окружающей среды. Чувствительность может быть увеличена, если заменить W-нить накала Ir и уменьшить объем детектора. См. также РЖХим, 1957, 57919. Л. Дмитренко

46549. **Распределение температуры в цилиндрической электрофоретической колонке большой производительности, стабилизированной капиллярной системой. Конструкция аппарата, пригодного для разделения десятков граммов вещества. Порат** (Temperature distribution within cylindrical electrophoresis columns of large capacity, stabilized by capillary systems. Construction of a flexible apparatus suitable for fractionations on a ten gram scale. Porath Jerker), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 2, 161—184 (англ.)

Теоретически рассмотрен вопрос об изменении т-ры по радиусу цилиндрич. колонки, заполненной носителем (целлюлозой, крахмалом, гелем) при прохождении через нее электрич. тока. Рассмотрен общий случай, когда имеется внутреннее (в центре колонны трубка, через которую пропускается охлаждающая жидкость) и внешнее охлаждение колонки. В этом случае решение дифференциального ур-ния имеет вид: $T_r = -Qr^2/4\lambda + C_1 \ln r + C_2$, где λ — коэф. теплопроводности; Q — кол-во тепла, выделяемое в единицу времени в единице объема в данной точке колонки; C_1 и C_2 — постоянные интегрирования, которые легко находятся из граничных условий (при $r = R_1$ и $r = R_2$ т-ра известна и равна т-ре охлаждающей жидкости). Описано устройство колонок (длина 105 *см*, радиус 3,4 *см*), заполненных целлюлозой и имеющих только внешнее охлаждение. Измерение т-ры по радиусу колонки (с помощью термопар, расположенных по диаметру) показало хорошее совпадение с теоретически рассчитанной т-рой. Это показывает, что в колонке, стабилизированной капиллярной системой, отсутствуют конвективные потоки и, следовательно, даже при большом перепаде т-ры между центром колонки и ее стенкой не будет происходить размытие границ компонентов смеси во время электрофоретич. разделения, что подтверждено и эксперим. данными. Приведены результаты полного разделения следующих смесей: 1) 4 *г* глутаминовой к-ты + 20 *г* глицина, опыт длится 29 час. при токе 0,5 *а*; 2) 1,4 *г* глутаминовой к-ты + 3,2 *г* аспарагиновой к-ты, 74 часа. Разница т-р между центром и стенкой колонки в обоих случаях достигала 8,5°, тем не менее зоны не размываются и выход в-в при элюции составляет 100% (элюция производится тем же самым буферным р-ром). Л. Дмитренко

46550. **Улучшенный метод проведения электрофореза с использованием градиента плотности. Берг, Билер** (Improved method for performing density-gradient electrophoresis. Berg Robert L., Beeler Richard G.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 1, 126—129 (англ.)

Описан улучшенный прибор для проведения свободного электрофореза с использованием градиента плотности, создаваемого инертным в-вом — сахарозой. Благодаря усовершенствованию конструкции прибора повышается стабилизация зоны, первоначально занимаемой образцом, зоны компонентов после разделения получаются более четкими и симметричными. Для анализа требуется миним. объем образца, хотя хорошее разделение получается даже при объеме образца в 1 *мл* (содержание белка в образце должно быть в пределах 50—300 *мг*). Простое устройство позволяет

получать автоматически градиент плотности. Использование Ag-AgCl-электродов исключает выделение газа во время электрофореза. Приведены кривые, полученные при разделении белков сыворотки и плазмы человека.
Л. Дмитренко

46551. **Измерение плотности порошкообразных и пористых веществ. Круцш** (Die Messung der Dichte poröser und pulveriger Stoffe. Krutzsch Johs), Chimia, 1957, 11, № 11, 333—335 (нем.)
Описан метод определения плотности *d* пористых, порошкообразных, волокнистых и легко растворимых в-в. Навеска образца помещается в ячейку известного объема, соединенную с манометром, и объем пустого пространства определяется по изменению давления при впуске порций воздуха. Метод применен для измерения *d* сахара, ваты, бумаги, порошка гексаметилентетрамина и других в-в.
А. Клячко

46552. **Диффузионная камера для изучения почвенного воздуха. Робинсон** (A diffusion chamber for studying soil atmosphere. Robinson F. E.), Soil Sci., 1957, 83, № 6, 465—469 (англ.)

46553. **Лабораторный аппарат для работы с фтором. Мандлберг, Рей** (Apparatus for handling fluorine in the laboratory. Mandleberg C. J., Rae H. K.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1957, № C/M 172, 6 pp., ill.) (англ.)
Для процессов фторирования применение газообразного F_2 значительно удобнее, чем применение CoF_3, BrF_3, ClF_3; при этом исключается загрязнение другими галоидами или металлами. Баллон с F_2 (давл. $\sim$ 28 *ат*) помещают в стальной ящик; давление снижают до требуемого с помощью редуктора, аналогичного кислородному; коммутация осуществлена гибкой цельнотянутой бронзовой трубкой с прокладками из Cu или политетрафторэтилена. Реакционная печь из Ni-трубки, которая выдерживает непрерывное действие F_2 при 500—700°. Предполагается, что на поверхности Ni образуется покрытие из фторида, устойчивое к дальнейшему воздействию F_2. Политеновые трубки, хотя и устойчивы к F_2, но не рекомендуются вследствие возможности вспышки политеновой пыли при воздействии F_2.
Б. Анваер

46554. **Стеклянный циркуляционный насос для получения инертных газов высокой чистоты. Беннетт** (Glass circulating pump for obtaining noble gases of high purity. Bennett W. R., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1957, 28, № 12, 1092—1093 (англ.)
Разработана конструкция циркуляционного насоса, состоящая из поршня и четырех клапанов. Поршнем служит полый плунжер от медицинского шприца, заполненный порошком Fe и запаянный. Трубка из пирекса для скольжения поршня подбирается так, чтобы он свободно падал в ней при открытых концах и опускался очень медленно — при закупоренных. Поршень, управляемый двумя соленоидами, совершает возвратно-поступательное движение с частотой 60 пер/мин. Клапаны имеют стопоры (Fe-стержни, запаянные в стекло), позволяющие поддерживать их открытыми при эвакуировании всей установки. Скорости откачки $\geqslant 2$ *л/мин* при давл. 1 *атм*.
Э. Финкель

46555. **Компактная схема для потенциометрического титрования и амперометрического титрования с «резкой конечной точкой». Сток** (A compact unit for potentiometric and «dead-stop end-point» titrimetry. Stock John T.), Analyst, 1958, 83, № 982, 56—57 (англ.)
Описана собранная на полупроводниковых триодах электрич. схема для нормального и дифференциального потенциометрич. титрования и амперометрич. титрования по методу «резкой конечной точки» с электродами, обладающими малым сопротивлением.
Ю. Плесков

46556. **Система с дифференциальными электродами для потенциометрического титрования, работающая по методу всасывания. Сток** (A suction-operated differential electrode system for potentiometric titration. Stock John T.), Analyst, 1958, 83, № 982, 57—59 (англ.)
Описано устройство для потенциометрич. титрования, состоящее из двух Pt-электродов и связанного с вакуумной системой дозирующего приспособления, при помощи которого по каплям добавляется титрующий агент.
Ю. Плесков

46557. **Тенденции в автоматическом спектрохимическом анализе. Мензис** (Trends in automatic spectrochemical analysis. Menzies A. C.), Proc. Colloquium Spectroscopicum Internat. VI. London, Pergamon Press, 1957, 106—110 (англ.)
Предполагается, что в ближайшем будущем усилятся следующие тенденции: развитие несложных дешевых приборов для выполнения узко специализированных работ (напр., определения содержания только одного или двух элементов примеси); применение светосильных фильтровых приборов в сочетании с неглубоко проникающим разрядом для анализа тонкослойных покрытий (2—5 μ); развитие методов спектрохим. анализа, использующих атомные спектры поглощения, при которых только населенность нижних уровней и вероятности перехода на высшие определяют интенсивность спектра (анализируемую пробу в виде р-ра вводят в этом случае в пламя, и измеряется поглощение последнего); повышение точности анализа за счет стабилизации условий возбуждения, повышения частоты вспышек и статистич. усреднения, использования одного и того же приемника для всех измеряемых линий.
В. Дианов-Клоков

46558. **Тенденции развития анализаторов и приборов для определения кремния. Нагасима Тацуо, Кобаяси Фудзия**, Эрэкуторoникусу, 1958, 3, № 1, 32—35 (японск.)
Краткий обзор методов и аппаратуры. Библ. 5 назв.
А. Сарахов

46559. **Видоизменения акваметра Бекмана для повышения точности анализа и гибкости метода. Ангер, Херцог** (Modifications of Beckman aquameter to improve precision and flexibility of operation. Unger E. H., Herzog A. G.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 157—158 (англ.)
Описаны некоторые изменения автоматич. прибора для титрования воды реактивом Фишера (Frediani, Analyt. Chem., 1952, 24, 1126), причем методика определения конечной точки титрования не изменена. Сосуд для титрования изготовлен из стакана с тубусом внизу; это позволяет полностью сливать жидкость после титрования, не удаляя стакана из установки, и устраняет возможность попадания в систему водяных паров из атмосферы. Ток N_2 для осушки непрерывно прокачивается посредством резиновой груши со скоростью 100 *мл/мин* через осушительную колонку. Для работы в области конц-ий от нескольких частей на миллион до нескольких процентов применяются реактивы двух различных конц-ий, которые заливаются в 2 автоматич. бюретки, включаемые при помощи реле.
Б. Анваер

46560. **Применение политрифторхлорэтилена для аналитической посуды. Поль** (Versuche über den Einsatz von Polytrifluorchloräthylen als Gefäßwerkstoff im analytischen Laboratorium. Pohl H.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 20, 681—683 (нем.)
Исследована возможность и границы применения посуды из политрифторхлорэтилена в аналитич. химии. Посуда подвергалась действию конц. неорганич. к-т и щелочей при т-рах до 200°. Максим. изменение веса найдено при выпаривании NaOH в течение 40 час.

и составляет 0,052%. Миним. потеря веса в данных условиях найдена для конц. H_2SO_4 и составляет 0,014%. А. Лошманов

46561. **Лабораторные дистилляционные колонны. I. Оценка некоторых типов насадок. Паулех, Дикий** (Laboratórne destilačné kolóny. I. Zhodnotenie niekterých druhov násypných náplní. Paulech J., Dykyj J.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 10, 602—614 (словацк.; рез. русск., нем.)

Сопоставлены эффективность, рабочая скорость пара, уд. и рабочий объем и сопротивление лабор. колонн со стеклянными или керамич. насадками (кольца Рашига, тела Берла, спирали Фенске и насадки из обыкновенной и шероховатой сеткообразной стеклянной трубки). Высота, эквивалентная теоретич. тарелке, у колонны диам. 30 *мм* с насадкой из шероховатой сеткообразной стеклянной трубки (диаметр колец 3 *мм*, длина 7 *мм*) составляет 16—24 *мм* в зависимости от скорости пара. Эффективность насадки повышается с уменьшением диаметра насадки и с увеличением диаметра колонны. Эффективность колонн, заполненных насадкой из шероховатой сеткообразной стеклянной трубки, практически не зависит от длины колонны и в определенных пределах также от длины нарезанных колец, однако колонна должна быть установлена строго вертикально. Насадка легко доступна и дешева и поэтому рекомендуется для дистилляции в лабор. условиях. Резюме авторов

46562. **Колонна для полузаводской перегонки. Лоран, Силва** (Réalisation d'une collone de distillation semi-industrielle. Laurent Pierre, Silva Fraústo da), Técnica, 1957, **31**, № 273, 577—578 (франц.)

Для разгонки эвкалиптового масла (ЭМ) применена колонна системы Дьюпон (Dupont G., Ann. de Chimie, 1923, [10], **1**, 207) с небольшими изменениями, в частности введен кожух для обогрева. Разделительная способность колонны (число теоретич. тарелок в зависимости от скорости перегонки) исследована на смесях C_6H_6-CCl_4. В качестве примера приведена кривая разгонки ЭМ, богатого изовалерьяновым альдегидом, при скорости перегонки 250 *мл/час*. Б. Анваер

46563. **Удобный держатель для маленьких мерных колб. Менвилл** (Convenient holder for small volumetric flasks. Menville R. L., Jr), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 73 (англ.)

Держатель-подставка представляет собой кольцо из корковой пробки, внутри которого укреплена резиновая чашечка, сделанная из старой резиновой груши. Т. Биринцева

46564. **Модификация экстракционной колбы Бейли-Уолкера. Льюис** (Modification of Bailey-Walker extraction flask. Lewis-William D.), Chemist-Analyst, 1957, 46, № 3, 74 (англ.)

К обычной колбе Бейли-Уолкера припаивают сливную трубку с краном, которые уменьшают потери при переливании экстракта. Т. Биринцева

46565. **Улучшенная техника экстрагирования с делительной воронкой. Рейделл** (Improved extraction technique with a separatory funnel. Radell Jack), Chemist-Analyst, 1957, **46**, № 3, 73—74 (англ.)

Подробно описана ускоренная методика экстрагирования, в которой уменьшено кол-во производимых операций. Т. Биринцева

46566. **Тефлоновая втулка для резиновых груш. Финстон, Стрикленд** (Teflon bushing for pipette bulbs. Finston H. L., Strickland Gerald), Chemist-Analyst, 1957, **46**, № 3, 73 (англ.)

Коническая втулка из тефлона, соединенная с резиновой грушей, позволяет производить заполнение пипеток различного размера. Т. Биринцева

46567. **Электромагнитная мешалка. Каваками Тадао, Ханамура Сигэки,** Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, **10**, № 2, 92—93 (японск.)

46568. **Электронные приборы для измерения расхода жидкостей. Фудзики, Хисао,** Эрэкутороникусу, 1958, **3**, № 1, 26—31 (японск.)

Обзор. А. Сарахов

46569. **Электронные приборы для измерения уровня жидкости. Катаяма Дзюн,** Эрэкутороникусу, 1958, **3**, № 1, 20—25 (японск.)

Обзор. Библ. 8 назв. А. Сарахов

46570. **Микрофотографическое устройство для изучения быстро движущихся туманов. Диаман** (Dispositif microphotographique pour l'étude des brouillards liquides animés d'un mouvement rapide. Diamant W.), Mesures et contrôle industr., 1956, **21**, № 231, 561—565

Для получения фотоснимков с капелек жидкости, движущихся с большой скоростью, напр., при распылении жидкостей в форсунке, освещают струю при помощи лампы накаливания и фокусирующей системы, создающей изображение накаленной ленты в определенной точке струи. Рассеянный капельками свет отражается от вращающегося зеркала и попадает в объектив фотоаппарата. При определенной скорости вращения движение изображений капелек в фотоаппарате компенсируется вращением зеркала и получаются отчетливые снимки с капелек (в натуральную величину). Н. Фукс

46571. **Многоточечный секундомер. Умштеттер** (Die Multistoppuhr. Umstätter H.), Arch. techn. Messen, 1957, № 262, 253—254 (нем.)

Разработана электронная схема многоточечного секундомера (МС), применяемого в процессах, перекрывающихся по времени. В качестве датчика времени в МС использованы точные механич. часы, кварцевые часы или камертон. Импульсы от датчика подаются на синхромотор (1000 *гц*), вращающий стрелку-указатель перед циферблатом, покрытым люминофором. Вторым датчиком времени служит измерительный элемент в исследуемом процессе, импульс с которого подается на электронную вспышку. Время отсчитывается по тени на циферблате с точностью ± 1 мсек. Для измеряемого интервала в 1000 сек. точность составляет $1 \cdot 10^{-6}$ измеряемой величины. Более точным является метод с вращающимся циферблатом. Указано, что миним. продолжительность электронной вспышки составляет 0,2 мсек. А. Лошманов

46572 К. **Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В., Филипповский В. В.** М., АН СССР, 1957, 60 стр. илл., 2 руб.

46573 К. **Лабораторное руководство по периодической дистилляции. Зёйдервег** (Laboratory manual of batch distillation. Zuiderweg Frederik Johannes), New York — London, Interscience, 1957, viii, 126 pp., ill., 26 sh.) (англ.)

46574 С. **Технические условия на чертежи лабораторных стеклянных аппаратов** (Drawing conventions for laboratory glass apparatus). Англ. стандарт, B. S. 2774, 1956 (англ.)

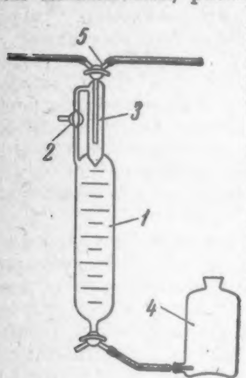
46575 П. **Масс-спектрометр. Клеменс, Джонстон** (Non-poisoning mass spectrometer. Clemens John E., Johnstone Ben B.). Пат. США 2770735, 13.11.56

С целью предотвращения изменения состава анализируемой смеси в масс-спектрометре вследствие контакта с раскаленным катодом предложено пропускать

испускаемые катодом электроны в пространство ионизации через тонкостенное окно. В. Васильев

46576 П. Устройство для отбора проб газов. Штюрц (Vorrichtung zur Probenahme von Gasen. Stürtz Hans). Пат. ГДР 13305, 3.06.57

Описано устройство для отбора проб газов, в котором компоненты, растворимые в запорной жидкости, удаляются из пробы перед общим анализом. К градуированному баллону *1* (см. рис.), соединенному с уравнительным сосудом *4*, припаян барботер *3*, соединенный с баллоном трубкой с краном *2*. Над барботером расположен трехходовой кран *5*, через который производится отбор исследуемого газа путем опускания уравнительного сосуда и переведение пробы в аналитич. прибор. В барботер заливается соответствующий поглотительный р-р, напр. для удаления H_2S — р-р $Cd(CH_3COO)_2$; из кол-ва образующегося CdS определяется содержание H_2S. Б. Анваер



46577 П. Конструкция и изготовление клапана для точного регулирования малого потока жидкости при низких давлениях. Нестер (Valve for accurately controlling minute fluid flow at low pressures and its production. Nester Ralph G.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2749934, 12.06.56

Разработан клапан для ввода в высоковакуумную систему (до 10^{-10} *мм* рт. ст.) малого потока жидкости или газа. В конич. часть стеклянного капилляра введен металлич. конус несколько меньшего диаметра. Пропускание тока по спирали, навитой на капилляр, вызывает расширение как стекла, так и металла, но вследствие значительной разницы в коэф. термич. расширения зазор между ними уменьшается. Меняя степень нагрева, можно регулировать величину потока в широких пределах. Подробно описана технология изготовления. Э. Финкель

46578 П. Устройство для титрования различных растворов и аналогичных работ. Дюбуа, Валиш (Dispositif pour le titrage de solutions diverses et applications analogues. Dubois Jacques-Emile, Walisch Walter). Франц. пат. 1118128, 31.05.56

Прибор, основанный на методе поляризованных электродов, предназначен для точного титрования по методам окисления и восстановления, нейтр-ции или осаждения. Ток сравнительно высокого напряжения подается от генератора после выпрямления и стабилизации на Pt-электроды, помещенные внутри сосуда с исследуемым р-ром. Один из электродов соединен с сеткой двойного триода, другая сетка которого соединена с потенциометром; два катода замкнуты накоротко; аноды соединены с другим потенциометром. Изменение разности потенциалов между электродами после усиления записывается автоматически. По перегибу на кривой фиксируется момент изменения поляризации электродов. Ламповый усилитель управляет действием бюретки с титрующим р-ром. Б. Анваер

46579 П. Источник ионов в массовом спектрометре. Хиго Хатиро [Кабусики кайся Хитати сэйсакусё]. Японск. пат. 3047, 21.04—56

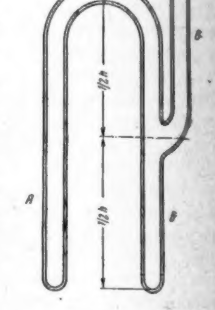
Предложен источник ионов с щелевыми диафрагмами, в котором размер и положение щелей можно легко менять во время юстировки. Ли Мен-юн

46580 П. Дистилляционная насадка для лабораторных вакуумных перегонных аппаратов. (Destillationsaufsatz für Vakuumdestillierapparate in Laboratorien) [Otto Fritz]. Пат. ФРГ 942231, 26.04.56

Предложена насадка для проведения перегонки под уменьшенным давлением, удерживающаяся на колонке без дополнительного крепления. К нижней части обратного холодильника, расположенного над колонкой, присоединяется наклонная капиллярная трубка с кранами для регулировки, по которой сливается дистиллят в приемник. Сверху холодильник соединен с приемником неподвижной стеклянной трубкой, на которой расположены двух- и трехходовой краны. Вакуумная линия присоединяется к этой трубке между кранами. Трехходовой кран позволяет впускать воздух в приемник при отборе дистиллята и присоединять дополнительную вакуумную линию. Устройство при большой производительности занимает немного места и позволяет поддерживать вакуум во время отбора дистиллята. Б. Анваер

46581 П. U-образная реакционная трубка (кипятильник). Фриц (U-förmiges Reagenzrohr (Kochröhre). Fritz Kurt). Пат. ФРГ 947762, 23.08.56

Предложен трубчатый кипятильник (К) для определения сахара с реактивом Нилендера. К состоит из кипятильной части *А* и мерной части *Б* (см. рис.). Реагенты вводят через колено *В* в часть *Б* и затем поворотом К на 180° переводят в часть *А*. Конструкция К исключает выбросы реагентов при кипячении. А. Лошманов



46582 П. Озонатор. Хюрлиман, Вальднер (Ozonisator. Hürlimann Ernst, Waldner Walter). Пат. ФРГ 942806, 9.05.56

Патентуется озонатор, состоящий из стеклянной трубки, через которую проходит воздух. Внутри трубки установлен электрод в виде ряда шаров, создающих узкие кольцевые щели по пути движения воздуха. Внутри шаров и снаружи озонатора в местах, где образуются кольцевые щели, расположены электроды. При пропускании электрич. тока в щелях образуется озон. Я. Дозорец

См. также: 30-футовый спектрограф 45602. Разрядная трубка для опред. сверхтонких структур 45609. Спектрометр со штарковой модуляцией 45678. Магнитные весы Гуи для измерения магнитной восприимчивости 45700. Сцинтилляционный счетчик для измерения рентгено-дифракционных кривых 45714. Дифрактометр Норелью 45743. Автоматический аппарат для концентрирования тяжелой воды 45853. Сцинтилляционный γ-спектрометр 45859. Камера Кнудсена для опред. давления и плотности паров 45898. Масс-спектрометр для изучения быстрых реакций 45971. Баллистический маятник для измерения детонации взрывчатых в-в 46006. Электронный микроскоп для исслед. фотослоев 46060. Ультразвуковой интерферометр для опред. связанной воды 46069. Капиллярный вискозиметр 46169. Прибор для очистки серы 46244. Микробомба для органич. анализа 46442. Приборы для электрофореза 17544Бх, 17545Бх. Оксиметр 17547Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 46583—46983 № 14 25 июля 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

46583. **Исследования в области замещенных арилтиокарбазонов. Влияние растворителя на таутомерное равновесие в ряду арилтиокарбазонов. Пелькис П. С., Дубенко Р. Г.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 6, 748—753

Определено положение таутомерного равновесия арилтиокарбазонов (I) в р-рах: (ArN=N)(ArNHNH)C==S (Iа) ⇄ (ArN=N)(ArNHN=)CSH (Iб). Константа таутомерного равновесия K_{TS} вычислена с помощью УФ-спектров как отношение интенсивности в области длинноволнового максимума (620 *м*μ), соответствующего форме Iа, к интенсивности коротковолнового максимума (450 *м*μ), соответствующего форме Iб. В качестве фиксированных нетаутомерных структур, отвечающих форме Iб, синтезированы (ArN=N)-(ArNHN=)$CSCH_3$, интенсивность поглощения которых при максимуме принята за 100%. Показано, что отношение мол. коэф. экстинкции форм Iа и Iб практически не зависит от р-рителя и приближенно равно единице. Приводятся для I Ar, значения K_{TS} в C_6H_6, CCl_4, ацетоне, C_6H_{14}, CH_3OH и $CHCl_3$: C_6H_5, 1,75, 1,56, 1,24, 1,02, 0,84, 2,53; *о*-$CH_3C_6H_4$, 2,56, 2,25, 1,50, 1,60, 0,97, 3,50; *о*-$C_6H_5OC_6H_4$, 2,34, 1,99, 3,13, 1,46, —, 2,56; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 2,33, 2,45, 3,19, 1,38, 3,34, 2,94; 2,4-$Br_2C_6H_3$, 0,99, 0,81, 0,61, 0,59, —, 1,39; *п*-$CF_3SC_6H_4$, 1,10, 0,94, 0,59, 0,50, 0,37, 1,35; *о*-$CH_3SC_6H_4$, 1,89, 1,63, 2,43, 0,99, 1,62, 2,78; 2,4-$J_2C_6H_3$, 0,82, 0,70, 0,59, —, —, —; *п-изо*-C_3H_7, C_6H_4, 2,25, —, 1,24, —, 1,22, 1,86; *о*-$C_2H_5C_6H_4$, 2,14, —, 1,38, —, 0,90, —; *трет*-C_4H_9, C_6H_4, 1,81, —, 1,52, —, 0,91, —. При нанесении на осях координат значений pK_{TS_1} и pK_{TS_2} I для любой пары р-рителей S_1 и S_2 полученные точки удовлетворяют линейной зависимости с углом наклона прямых 45°, тем самым подтверждено ранее выведенное отношение $pK_{TS_2} - pK_{TS_1}$ = const. для кето-енольного равновесия (Кабачник М. И., Докл. АН СССР, 1952, 83, 407, 859) также для тион-тиольного равновесия I.

С. Иоффе

46584. **Изучение зависимости оптической активности от химического строения. Часть XLV. Дисперсия вращения, кинетика мутаротации и природа рацемических модификаций некоторых броманилино-, метиламино- и *п*-аминоацетанилидных производных *d*-камфор-β-сульфокислоты и родственных соединений. Сингх, Амма** (Studies on the dependence of optical activity on chemical constitution. Part XLV. The rotatory dispersion, kinetics of mutarotation and nature of racemic modifications of some bromanilino-, methylamino- and *p*-aminoacetanilide derivatives of *d*-comphor-β-sulphonis acid and similar compounds. Singh Bawa Kartar, Amma M. K. P., Miss), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 6, B241—B249 (англ.)

И следование дисперсии вращения солей камфорсульфокислот: *о*-, *м*-, *п*-броманилино-*d*-камфор-β-сульфонатов (I), *п*-аминоацетанилидо-*d*-камфор-β-сульфоната (II), метиламино-*d*-камфор-β-сульфоната (III) и 2-(N-метилкетимино)-*d*-камфан-10-сульфокислоты (IV) показало, что дисперсия вращения их в видимой части спектра нормальна, выражается одним термом ур-ния Друде, в котором характеристич. длина волны λ для I — III 3174—3700 A (полоса поглощения кетонного карбонила), для IV 2059—2160 A (в спектре IV имеется полоса поглощения 2055 A). Зависимость величины вращения I от положения заместителя: *п* < *о* < *м* < незамещ. во всех р-рителях, кроме пиридина, где *о* < *м* > *п* > незамещ. В безводн. р-рителях I обнаруживают мутаротацию, константа скорости которой отвечает ур-нию первого порядка, температурный коэф. 1,8—2,9 на 10°. Константы скорости и энергии активации для I: *о* < *м* < *п*. Определением диаграмм плавления по Розебоому показано, что неактивные формы II, III и IV являются подлинными рацематами. Получение I см. РЖХим, 1956, 61071. Получение II, III и IV см. J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 1445. Часть XLIV см. РЖХим, 1958, 10368.

В. Потапов

46585. **Изучение асимметрической индукции в оптически активных дифенилах. Реакция фенилглиоксилатов ряда фенилдигидротебаина с магнийиодметилом. Берсон, Гринбаум** (Asymmetric induction studies with optically active biphenyls. The reactions of phenylglyoxylates of the phenyldihydrothebaine series with methylmagnesium iodide. Berson Jerome A., Greenbaum Michael A.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 445—451 (англ.)

Изложение работ, опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 15196, 74290). Приводится более подробное обоснование выводов и описание эксперимента.

В. Потапов

46586. **Стереохимия аддукта циклопентадиена и итаконовой кислоты. Тейт, Бавли** (Stereochemistry of the itaconic acid-cyclopentadiene adduct. Tate Bryce E., Bavley A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6519—6521 (англ.)

Взаимодействием циклопентадиена (I) и итаконовой к-ты (II) получена 1-карбокси-2,5-эндометиленциклогексен-3-уксусная-1 к-та (III). Показано, что III является смесью стереоизомеров с *эндо*- или *экзо*-поло-

жением 1-HOOC-группы (*эндо*-III, *экзо*-III). Иодлактонизацией III получена смесь шестичленного (IV) и пятичленного 4-иодлактонов (V). IV и V разделяют и после обработки Zn-CH_3COOH, выделяют *экзо*-III и *эндо*-III в отношении *экзо*-III : *эндо*-III = 3 : 1. Легкость расщепления IV и V подтверждает структуру иодлактонов с *транс*-расположением 3,4-заместителей. ИК-спектры IV и V в диоксане и KBr подтверждают наличие в IV и V 5- и 6-членного лактонного цикла. Высказано предположение, что лактонизация и бромлактонизация III сопровождаются перегруппировкой Вагнера — Мейервейна. Приведены pK_a изученных к-т (48%-ный водн. спирт): IV, 4,7; V, 5,4; *экзо*-III, 5,1 (pK_a^{II} 8,2); *эндо*-III, 5,2 (pK_a^{II} 8,0); C_6H_5COOH, 5,5. Более высокая кислотность IV объяснена эффектом поля J-атома и лактонной группировки на близко к ним расположенную HOOC-группу. Взаимодействием 5,95 моля II в 1 *л* воды и 7,15 моля I в 1,25 *л изо*-C_3H_7OH (кипячение 5,25 часа) получают смесь стереоизомерных III, выход 84,5%, т. пл. 121—131°. III гидрируют над PtO_2 до 1-карбокси-2,5-эндометиленциклогексануксусной-1 к-ты, выход 82% (неочищ.), т. пл. 136,8—137,3° (из бзл.). К 1,02 моля III в 1,6 *л* воды прибавляют 2,2 моля NaOH в 700 *мл* воды, затем 0,62 моля $NaHCO_3$ и 1,02 моля J_2 и 1,9 моля NaJ в 1,2 *л* воды (15—20°, 3 часа), после подкисления до pH 1 получают смесь IV и V, выход > 93%. Смесь разделяют кристаллизацией из воды: IV, т. пл. 208—209° (из 50%-ного сп.); V, т. пл. 168—169° (из бзл.). Взаимодействием 0,0264 моля IV с 45 *г* Zn-пыли в 100 *мл* лед. CH_3COOH (3 часа) получают после подкисления *экзо*-III, выход неочищ. 75,5%, т. пл. 153,6—154,6° (из воды). Тем же способом из V получают *эндо*-III, выход неочищ. 80%, т. пл. 165,7—166,3° (разл.; из бзл.-ацетона). Стереоизомерные III над PtO_2 в 95%-ном спирте поглощают теоретич. кол-во H_2. Н. Волькенау

46587. Изучение стереохимии реакций замещения у олефинового атома углерода с помощью изотопного метода. Несмеянов А. Н., Реутов О. А., Кнолль П., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 1, 99—102

С помощью изотопного метода получено прямое подтверждение сохранения конфигурации у олефинового атома углерода при электрофильных и гомолитич. р-циях замещения. Показано, что конфигурация исходных в-в полностью сохраняется при электрофильной р-ции *цис*- и *транс*-β-хлорвинилмеркурхлоридов (Iа и Iб) с $Hg^{203}Cl_2$ и гомолитич. р-ции Iа, Iб, *бис-транс*- и *бис-цис*-β-хлорвинилртути с Hg^{203} (в ацетоне на холоду вплоть до установления изотопного равновесия). При взаимодействии Hg с Iа и Iб протекает также побочная р-ция образования C_2H_2 и Hg_2Cl_2. Спец. опытами показано, что р-ция Iа и Iб с Hg^{203} не протекают через образование *бис*-β-хлорвинилртути и что $Hg_2{}^{203}Cl_2$ не вступает в р-цию изотопного обмена и Iа и Iб. М. Вольпин

46588. Изучение стереохимии. XII. Механизм рацемизации шиффовых оснований этилового эфира D-метионина. Тагути, Исида (Studies in stereochemistry. XII. Mechanism of racemization in schiff bases of D-methionine ethyl ester. Taguchi Tanezo, Ishida Tatsuya), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 2, 181—186 (англ.)

Получены шиффовы основания из этилового эфира D-метионина (I) с изомасляным альдегидом (IIа), бензальдегидом (IIб), *n*-нитробензальдегидом (IIв). Изучение рацемизации р-ров этих шиффовых оснований (соответственно IIIа—в) в спирте без катализатора или с добавками $(C_2H_5)_3N$ или K_2CO_3 показало, что скорости рацемизации IIIа ≪ IIIб ≪ IIIв. Этот порядок противоречит механизму изомеризации, предложенному ранее (РЖХим, 1953, 3130). Авторы предлагают механизм рацемизации с отщеплением и присоединением H+ к асимметрич. центру (см. схему), осуществлению которого препятствует —J-эффект группы $(CH_3)_2CHCH=$ и способствует +J-эффект группы *n*-$O_2NC_6H_4CH=$. 5 ч. I, эквимолекулярное кол-во II, 15 ч. абс. эфира, 3 ч. безводн. Na_2SO_4 кипятили 1 час, после фильтрования и упаривания получены III (приведены III, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $[\alpha]^tD$ (t) 10%-ных р-ров): IIIа, 83,5, 70—71/0,02, +61,5 (10) (после перегонки $[\alpha]^{10}D$ +56,3°); IIIб, 96, 130—131/0,004,

$$\begin{matrix}-CHR'\\ |\\ N=CHR\end{matrix} \rightleftarrows \left[\begin{matrix}-\bar{C}R'\\ |\\ N=CHR\end{matrix}\right]_A H^+ \rightleftarrows \left[\begin{matrix}-C=C\begin{matrix}O^-\\ OC_2H_5\end{matrix}\\ |\\ N=CHR\end{matrix}\right] H^+ \rightleftarrows \begin{matrix}N=CHR\\ |\\ -CHR'\end{matrix} \rightleftarrows A$$

$R' = COOC_2H_5$

+125 (30) (после перегонки $[\alpha]^{30}D$ +33°, после второй перегонки $[\alpha]^{30}D$ +11°); IIIв, 97, т. пл. 34—35° (из петр. эф. + эф.), +68,8° (15) (после перекристаллизации $[\alpha]^{15}D$ +48,0°). Смесь 5 *г* Na-соли D-метионина и 4,5 *г* IIв растворили при нагревании в 50 *мл* абс. спирта, при охлаждении получена Na-соль N-*n*-нитробензилиден-D-метионина (IV), выход 5,8 *г*, т. пл. 210° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +20,5° (*c* 2; CH_3OH при pH 8 с добавкой триэтиламина). 2 *г* IV кипятили 6 час. в CH_3OH, после добавления 10%-ной HCl выделено 50% D,L-метионина, $[\alpha]^{18}D$ —1,2° (*c* 10; 10%-ная HCl). Из 2,5 *г* D = (+)-*трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (V), и 1,5 *г* IIв (кипячение 0,5 часа в 50 *мл* CH_3OH) получен N-*n*-нитробензилиден-V, т. пл. 175—176° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +142° (*c* 1; CH_3OH); при кипячении 10 час. 1%-ного р-ра в CH_3OH с добавкой 1% триэтиламина не рацемизуется. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 36259. В. Потапов

46589. Пространственное строение и реакционная способность. XI. Заторможенное внутреннее вращение и кинетика ацилирования 2,2′-диметоксильных и 3,3′-диметильных производных 4-аминобифенила и 4-амино-4′-нитробифенила. Литвиненко Л. М., Греков А. П., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 12, 3332—3338

Изучена кинетика ацилирования 4-амино-2,2′-диметоксибифенила (I), 4-амино-4′-нитро-2,2′-диметоксибифенила (II), *м*-анизидина (III), 4-амино-3,3′-диметилбифенила (IV) и 4-амино-4′-нитро-3,3′-диметилбифенила (V) *n*-нитробензоилхлоридом в C_6H_6. Константы скорости р-ции при 25° (k в *л/моль·сек*), PZ в *л/моль·сек*, E в *ккал/моль* и ΔS в *кал/град·моль* соответственно равны: I, 0,578, $2{,}8 \cdot 10^4$, 6,4, —40,3; II, 0,118, $4{,}3 \cdot 10^3$, 6,2, —44,0; III, 0,434, $3{,}5 \cdot 10^4$, 6,7, —39,8; IV, 0,161, $14{,}9 \cdot 10^4$, 8,1, —36,9; V, 0,0153, $11{,}6 \cdot 10^4$, 9,4, —37,4. Сравнение скоростей ацилирования I и 4-аминобифенила (VI) ($k_{25°} = 0{,}533$), а также III и анилина ($k_{25°} = 0{,}580$) показывает, что обе группы OCH_3 в I влияют на группу NH_2 в противоположных направлениях: 2-OCH_3 является акцептором, а 2′-OCH_3 донором электронов, в результате чего их суммарный эффект носит электронейтр. характер. Наличие в 2,2′-положениях молекулы II групп OCH_3 создает пространственные препятствия внутреннему вращению ароматич. ядер и тем самым заметно ослабляет взаимодействие в ней групп NO_2 и NH_2 по сравнению с незамещ. 4-амино-4′-нитробифенилом (VII). Более низкая реакционная способность IV в сравнении с VI объясняется тем, что группа 3-CH_3 обусловливает появление орто-эффекта. Введение групп CH_3 в положения 3 и 3′ молекулы VII не ведет к ослаблению взаимодействия групп NO_2 и NH_2, так как эти группы не оказывают существенного затормаживающего влияния на внутреннее вращение ароматич. ядер. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 68702. Л. Литвиненко

46590. **Исследования в области четвертичных аммониевых соединений. Сообщение VIII. О прочности связи некоторых органических радикалов в четвертичных аммониевых соединениях. Инджикян М. Г., Сурманян С. А., Бабаян А. Т.**, Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, **10**, № 3, 213—221 (рез. арм.)

С целью определения относительной подвижности различных радикалов проведено алкилирование N-метиланилина (I) действием четвертичных аммониевых оснований $(CH_3)_2NRR'Cl$ **(II)** (**а** $R = CH_2C_6H_5$ (А), $R' = CH_2C{\equiv}CCH_3$ (Б); **б** R = А, $R' = CH_2CH{=}CClCH_3$ (В); **в** R = А, $R' = CH_2CH{=}CH_2$ (Г); **г** R = R' = А; **д** R = R' = Б; **е** R = R' = Г; **ж** R = Г, R' = Б; **з** R = Г, R' = В) или действием смесей (1 : 1 моля) различных $(CH_3)_3NRJ$ (III) (**а** R = А; **б** R = Б; **в** R = Г) при 145—147° в течение 5 час. с мол. соотношением реагентов I : II = 2 : 1; I : смесь III = 1 : 2. При обработке IIа—в смесями IIIа + IIIб или IIIа + IIIв единственный продукт алкилирования — $C_6H_5N(CH_3)CH_2C_6H_5$ **(IV)**, что свидетельствует о большей подвижности А по сравнению с Б, В и Г. Несоответствие с результатами Брауна (Braun, Ber., 1907, 40, 3933) и Ингольда (Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1933, 66), обнаруживших, что Г подвижнее Б, объяснено влиянием других радикалов, связанных с N (у Брауна), или предварительным окислительным действием Ag_2O (у Ингольда). При р-ции IIа или IIб с I наблюдается образование $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$ (V) наряду с $(CH_3)_2N(CH_2C{\equiv}CCH_3)$ **(VI)** или $(CH_3)_2NCH_2CH{=}CClCH_3$ в результате переалкилирования, что подтверждено получением **V** и **IIд** при р-ции **IIа** с **VI**. В р-циях с **IIг**, **IIд**, **IIе**, проведенных с целью устранения взаимного влияния различных радикалов, получены соответственно **IV** (выход 70%), $C_6H_5N(CH_3)CH_2CH{=}CH_2$ (выход 40%), $C_6H_5N(CH_3)CH_2C{\equiv}CCH_3$ (выход 45%, т. кип. 140—142°, $n^{20}D$ 1,5650, d_4^{20} 1,0311). Бóльшая легкость отщепления Б и В по сравнению с А и Г, обнаруженная ранее при щел. расщеплении IIа, IIб, IIж, IIз (см. РЖХим, 1957, 63418), обусловлена влиянием подвижности δ-водородных атомов в Б и В, вследствие чего метод термич. диссоциации четвертичных аммониевых оснований непригоден для определения относительной подвижности радикалов. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 25074. А. Дулов

46591. **Влияние нуклеофильности аниона на характер связи в соединениях тропилия. Вольпин М. Е., Ахрем И. С., Курсанов Д. Н.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 2, 330—333

См. РЖХим, 1958, 25025.

46592. **К вопросу о связи между окраской и строением химических соединений. Поспехов Д. А.**, Тр. Одесск. с.-х. ин-та, 1957, **9**, 71—82

Представление основного положения теории цветности Дильтея — Вицингера о хромофорах, как о координационно-ненасыщ. отдельных атомах предлагается уточнить понятием о хромофорах как отдельных атомах, характеризующихся незавершенностью электронной оболочки. Степень хромофорности атомов оценивается величиной Δ, представляющей собой разность между кол-вом электронов, содержащихся во внешней оболочке данного атома рассматриваемого соединения, и числом электронов внешней оболочки благородного газа, заканчивающего период, в котором находится данный элемент. Это позволяет рассматривать с единой точки зрения цветность органич. и неорганич. соединений. Так, в молекулах трифенилметановых, фталеиновых, роданиновых и пирониновых красителей таким атомом с ненасыщ. электронной оболочкой является центральный атом углерода с Δ = —2. Присоединение к нему OH^- приводит к бесцветным карбинольным основаниям, в которых для любого атома Δ = 0. В феназиновых, тиазиновых, оксазиновых, индолиновых и азокрасителях для центрального атома N Δ = —2. Цианиновые красители отнесены к классу соединений с аммониевым хромофором $\gt N^+$ с Δ = —1. Окраска полициклич. углеводородов, полиенов, нитрозосоединений, поликарбонилов и т. п. объясняется возникновением бирадикальных структур, радикальные атомы которых имеют Δ = —1. С этой же точки рассматривается цветность комплексных соединений металлов. Н. Спасокукоцкий

46593. **Батохромные сдвиги при солеобразовании. Сообщение VI. Циклические и нециклические глубокоокрашенные соли. Крёнке** (Bathochromie durch Salzbildung. VI. Mitteilung. Cyclische und nichtcyclische tieffarbige Salze. Kröhnke Fritz), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2236—2245 (нем.)

В развитие высказанных ранее представлений (см. сообщение V, РЖХим, 1956, 60794) на основании большого литературного и собственного материала показано, что глубокоокрашенные (в твердом виде, в р-ре в неполярных р-рителях и, особенно, в расплаве) соли с легко поляризующимися анионами могут давать не только цикламмониевые катионы ряда пиридина и хинолина, но также циклич. оксониевые (пирилиевые) и сульфониевые (тиоксантилиевые) катионы, катионы хлорония и бромония, нециклич. аммониевые, тиурониевые и диазониевые катионы. Для появления окраски в случае нециклич. солей необходимо наличие в катионах сильных отрицательных групп. Окраска солей углубляется при введении в состав цикла отрицательных групп или дополнительных гетероатомов и с увеличением поляризуемости аниона, т. е. с ростом «электрофильности» катиона и «электрофобности» аниона. Описаны следующие соли (последовательно приведены способ получения, название, цвет и форма кристаллов, т. пл. в °С, окраска в р-рителях) дифенилтетразола (I): иодфенилат, темно-желтые листочки, 241, расплав темно-коричневый, холодный р-р в тетрахлорэтане (II) оранжево-красный, горячий р-р в диметилформамиде и ацетонитриле красный, в воде бесцветный; 1-фенилнитрит, слабо-желтые призмы ($^3/_2$ H_2O), при 60° теряют 7,6%, желтеют, 200—201 (выделение газа); 1-фенилроданид, в холодном II желтый, в горячем светло-оранжевый; йоддифенилметилат пиридина, блестящие желтые призмы, 199—204; иоддифенилметилат хинолина, темно-желтые призмы, 170—171, расплав темно-красный; йодфлуоренилат-(9) пиридина, бесцветные призмы, 185—189, расплав темно-красный; йодфлуоренилат-(9) хинолина, светлые, красновато-желтые призмы, 222—224. 0,5 *г* *n*-нитрофенацилбромида нагревают недолго на водяной бане с 1 *мл* диметиланилина и экстрагируют ацетоном *n*-нитрофенацилфенилдиметиламмоний (III) бромистый, призмы (из сп.), 122—123, расплав красный; II, иодистый, темно-желтые игольчатые призмы, 127—128, расплав темно-красный; II, сероватистокислый, оранжево-желтые призмы, ~100°; III, железистосинеродистый, голубоватые ромбоэдры (8 H_2O), серо-зеленые (4 H_2O), 116—119°; *м*-нитрофенацилфенилдиметиламмоний, йодистый, темно-желтые призмы, 160—161, расплав темно-красный; нагреванием 2,2 *г* *n*-нитробензилбромида 3 часа при 40—50° с 1,3 *мл* диметиланилина, иногда в формамиде, получают *n*-нитробензилфенилдиметиламмоний (IV), бромистый, ромбоэдры (из спирта с небольшим кол-вом эфира), 151—152; **IV**, йодистый, лимонно-желтые листочки, 138—139; **IV**, железистосинеродистый (из водн. р-ра II, бромистого, с $K_4[Fe(CN)_6]$), светло-фиолетовые призмы (8 H_2O), 110; *м*-нитробензилфенилдиметиламмоний (V), бромистый, шестиугольные листочки, 138—139; **V**, йодистый, кремовые листочки, 147; **V**, железистосинеродистый, светло-фиолетовые призмы (6 H_2O), 110, *n*-бромфенацилфенилдиметиламмоний (VI), бро-

мистый, призмы (1 H_2O), безводн. 145,5; расплав желтый; VI, иодистый, призмы, 130; **VI**, железистосинеродистый, розово-красные призмы (8 H_2O), 118—121; дифенацилдиметиламмоний (VII), иодистый, листочки, 171, расплав красный, р-р в II желтый; **VII**, бромистый, 159—161; VII, железистосинеродистый, оранжево-красные ромбоэдры (12 H_2O), безводн. фиолетово-коричневый. 7,6 *г* тиомочевины и 21,6 *г* *n*-нитробензилбромида в смеси 90 *мл* ацетона и 10 *мл* этилового спирта нагревают 1 час на водяной бане. По охлаждении кристаллизуется 26,7 *г* *n*-нитробензилтиурония (VIII), бромистого. Из горячей воды ромбич. листочки и призмы, 204—205; **VIII**, иодистый, ромбич. листочки, 172—173, расплав светло-оранжевый; **VIII**, селеноцианат, листочки, 120, расплав темно-красный; **VII**, железистосинеродистый, фиолетово-коричневые листочки (2 H_2O), т. разл. ~170°; *м*-нитробензилтиуроний (IX), бромистый, призмы, 198—201; **IX**, иодистый, желтоватые призмы и листочки, 169—170, расплав светлый желто-красный; **VIII**, азотнокислый, таблички; **IX**, железистосинеродистый, желто-красные таблички, т. разл. при 170°; **II**, иодбензилтиуроний (X), бромистый, ромбич. таблички, 224—225; **X**, иодистый, таблички (из воды) 218—219, расплав красно-коричневый; **X**, железистосинеродистый, шестиугольные таблички, т. разл. 150°. Н. Спасокукоцкий

46594. **Тиогидантоины. Часть I. Ионизация и ультрафиолетовые спектры. Часть II. Щелочной гидролиз.** Эдуард, Нилсен (Thiohydantoins. Part I. Ionisation and ultraviolet absorption. Part II. Alkaline hydrolyses. Edward J. T., Nielsen S.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5075—5079, 5080—5083 (англ.)

I. В этаноле, воде и водн. р-рах NaOH измерены УФ-спектры производных тиогидантоина: 2-тиогидантоин (I), 1-метил-I (II), 3-метил-I (III), 5-метил-I (IV), 5-изопропил-I (V), 1-фенил-I (VI), 3-фенил-I (VII), 5-фенил-I (VIII), 5-бензил-I (IX), 1,3-диметил-I (X), 3,5-диметил-I, 5,5-диметил-I (XI), 5,5-пентаметилен-I (XII), 1-метил-3-фенил-I (XIII), 1-фенил-3-этил-I (XIV), 1,3-дифенил-I (XV), 3,5-дифенил-I, 5,5-дифенил-I (XVI), 3,5,5-триметил-I (XVII), 1-метил-5,5-пентаметилен-I (XVIII), 3-метил-5,5-пентаметилен-I (XIX). Все соединения обладают основной полосой при 260—270 *мμ* и дополнительной при 220—230 *мμ*. Спектр водно-спирт. р-ра XI с увеличением конц-ии спирта обнаруживает батохромный и гиперхромный сдвиги основной полосы поглощения. Для дополнительной полосы тот же эффект наблюдается до 50%-ной конц-ии спирта. Метильные группы в 1-N- и 3-N-положениях в II и III вызывают незначительные батохромные сдвиги. Фенильная группа в 1-N-положении в **VI** обусловливает батохромный сдвиг на 10—17 *мμ* в обеих полосах, в отличие от **VII**. Нарушение копланарности фенильной группы с NCSNHCO-хромофорной группой в VII связано со стерич. препятствиями, вызванными карбонильной и тиокарбонильной группами. Незначительные изменения в **IV** связаны с наличием алкильной группы. Фенильная группа в **VIII** обусловливает небольшой батохромный сдвиг в обеих полосах как результат взаимодействия π-электронов через насыщ. атом углерода. Если фенильная группа отделена от NCSNHCO-хромофорной группы двумя насыщ. атомами углерода, как в **IX**, этот эффект слаб. По результатам гидролиза в водн. щел. р-рах при 18° определены константы кислотной диссоциации, pK_a располагаются в следующем порядке: **XVI < V < XI < XII < I < XVIII < XVII < XIX.** С увеличением pH р-ра ионизация 3-NH в **XVIII** приводит к небольшому гипсохромному и значительному гиперхромному сдвигам в основной полосе и гипсохромному и гипохромному сдвигам в дополнительной полосе. Ионизация 1-NH в **XIX** вызывает гипсохромный сдвиг обеих полос поглощения, гипохромный эффект в основной и гиперхромный в дополнительных полосах. XII показывает изменения аналогичные **XVIII.** В отличие от 1,3-дизамещ. **I** (**X, XIII** и **XIV**), **XVI** в очень разб. водн. р-рах NaOH имеет пик при 378 *мμ*, связанный с возникновением енолят-иона, образованию которого способствует наличие двух фенильных групп. Ионизация протекает также и в спирт. р-ре, при разбавлении наблюдается гиперхромный сдвиг, при добавлении конц. HCl диссоциация подавляется, основная полоса поглощения испытывает гипсохромный и гипохромный сдвиги. Из-за малой растворимости в воде УФ-спектры **VIII, XIV** и **XVI** измерялись в воде, содержащей 10 об.% этанола. К гидрохлориду N-фенилглицина прибавляют тиоцианата аммония (155°, 15 мин.), обрабатывают 3%-ной HCl, получают **VI.**

II. В щел. р-ре производные **I** ионизируются, а также гидролизуются; давая соли тиоуреидокислот. Кинетика р-ции гидролиза изучена спектрофотометрически по изменению поглощения при 260—270 *мμ* при 17—23°. Ступенью, определяющей скорость р-ции, является атака неионизованной молекулы ионом OH^-. Щел. гидролиз **X, XIV** и **XIII** идет с очень большой скоростью в разб. щел. р-рах и с доступной для измерения в буферных. Р-ция подчиняется ур-нию первого порядка по отношению к **I** и второго порядка с учетом $[OH^-]$. Гидролиз **I** в разб. щел. р-ре при 21—22° идет медленнее, чем **X, XIII** и **XIV**, по отношению к **I** порядок р-ции первый, к OH^- нулевого порядка. Первый гидролизуется быстро в слабо щел. р-рах; в дистил. воде с pH 5,5—6,0 имеет место гидролиз 0,01 *M* р-ра **I** с образованием тиоуреидоуксусной к-ты (**XX**); наблюдается понижение pH р-ра до постоянной величины, равной 3,7 (через 3000 час.). Предполагается, что устанавливается равновесие между **I** и **XX**. Наряду с гидролизом протекает частичное окисление **I**. Заместители в 5-положении стабилизируют кольцо **I**. **XVI** и **XII** гидролизуются значительно медленнее, чем **XI.** Полагают, что соединения, обладающие большей константой диссоциации, имеют меньшую константу скорости (КС) гидролиза. 3-замещ.-I ионизируются, давая 2-С-карбонион. КС гидролиза располагаются в следующем порядке: **XII, XVI < XIII < IV < XIV < < VI <** 3,5-диметил-I **< X < V < VII < III < XI.** Увеличение КС гидролиза для *гем*-замещ. **XI** связано с препятствиями в ходе р-ции при изменении конфигурации 4-С из тригональной в тетраэдрич. Замещение при 3-N в очень слабой степени стабилизирует **I**. Авторы полагают, что гидролиз в очень малой степени ответственен за уменьшение выхода **I** в случае распада протеинов (Schlack, Kumpf, Z. physiol. Chem., 1926, **154**, 125). В. Якерсон

46595. **О кинетическом изотопном эффекте при сольволизе дейтерированных в положении 1 алкил-, циклоалкил- и арилалкилсульфонатов. Мислов, Борчич, Прелог** (Über den kinetischen Isotopeneffekt bei der Solvolyse der in Stellung 1 deuterierten Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl-sulfonate. Mislow K., Borčič S., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 7, 2477—2480 (нем.)

На примере ацетолиза изопропил-, бензил-, фенилэтил-, циклопентил-, циклогексил- и циклодецил-*n*-толуолсульфокислот подтверждено наблюдение, сделанное ранее (РЖХим, 1958, 43176) о наличии кинетич. изотопного эффекта (ИЭ) при сольволизе соединений, содержащих D в α-положении спирт. остатков. Путем сравнения констант скорости ацетолиза обычных и дейтерированных соединений при 50, 70, 75° найдены величины $k_H : k_D$, колеблющиеся в пределах 1,12—1,19, т. е. практически одинаковые при различных исходных соединениях. Из этого следует, что величина вторичного ИЭ

для исследованных р-ций типа S_N1 не зависит от строения спирт. остатка и от энтальпии активации процесса. Величина ИЭ, по-видимому, аддитивна, так как при введении второго атома D в α-положение спирт. остатка $k_H : k_D$ удваивается. Возникновение ИЭ предположительно объяснено тем, что в переходном состоянии при р-циях сольволиза, так же как при образовании ионов карбония, связи C — D растягиваются сильнее, чем соответствующие связи C — H. Авторы подчеркивают, что при нуклеофильных р-циях замещения типа S_N2 вторичный ИЭ до сих пор не был обнаружен. Таким образом наличие вторичного ИЭ при введении D в α-положение спирт. остатка может служить дополнительным указанием для отнесения р-ций сольволиза к типам S_N1 или S_N2. Дейтированные спирты получены восстановлением соответствующих альдегидов или кетонов $LiAlD_4$.
А. Рекашева

46596. **Щелочной гидролиз фторангидрида изопропилового эфира метилфосфиновой кислоты (зарин) и некоторых его аналогов. Ларссон** (The alkaline hydrolysis of isopropoxy-methyl-phosphoryl fluoride (sarin) and some analogues. Larsson Lennart), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 7, 1131—1142 (англ.)

Методом электрометрич. титрования измерена скорость щел. гидролиза зарина и некоторых его аналогов общей ф-лы RR′P(O)F (**I**). Ниже приведены R,R′, константа скорости при 35° (k_2 в *лмоль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$), энергия активации в *ккалмоль*$^{-1}$ и энтропия активации в энтр. ед.: CH_3, CH_3O, 188, 10,5, —16; CH_3, C_2H_5O, 112, 11,2, —15; CH_3, $BrCH_2CH_2O$ (**Ia**), 301, 11,3, —13; CH_3, $(CH_3)_3N^+C_2H_4O$, 1530, 9,0, —17; CH_3 *н*-C_3H_7O, 95,3, 10,4, —18; CH_3, $(CH_3)_3N^+C_3H_6O$, 575, 11,6, —10; CH_3, *изо*-C_3H_7O (**Iб**), 42,4, 9,1, —24; CH_3, $(CH_3)_3N^+CH_2C(CH_3)$-HO, 663, 10,1, —15; CH_3, $(CH_3)_3CCH_2CH_2O$ (**Iв**), 95,3, 12,0, —13; C_2H_5, *изо*-C_3H_7O, 16,8, 10,7, —20; *изо*-C_3H_7O, *изо*-C_3H_7O, 3,35, 9,2, —28. Продукты гидролиза исследованы методом хроматографии на бумаге. Более подробно изучен гидролиз **Iб**. Псевдомономолекулярная константа скорости р-ции линейно зависит от конц-ии OH^-. При постоянном pH скорость гидролиза Iб возрастает с возрастанием ионной силы р-ра. Добавление NaF не влияет на скорость гидролиза. Гидролиз I протекает как одностадийная р-ция типа S_N2, в которой имеет место нуклеофильная атака атома P гидроксилом. Скорость р-ции зависит от прочности P—F-связи и от степени легкости атаки атома P. Последняя определяется как электронной плотностью у атома P (зависящей от индуктивного и мезомерного влияния заместителей), так и пространственными условиями замещения. Сделана попытка предвычисления влияния заместителя на скорость р-ции (Kirkwood J. G., Westheimer F. H., J. Chem. Phys., 1938, **6**, 506); получено удовлетворительное совпадение вычисленных и экспериментально найденных значений k_2. Взаимодействием $CH_3P(O)FCl$ с $BrCH_2CH_2OH$ или $(CH_3)_3CCH_2CH_2OH$ были соответственно получены **Ia**, т. кип. 58°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4480, d_4^{25} 1,6708, и **Iв**, т. кип. 50°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4055, d_4^{25} 1,0211.
Г. Балуева

46597. **Исследования трансаннулярного эффекта в реакциях отщепления и замещения с помощью меченых атомов. Прелог** (Investigations on the transannular effects in elimination and substitution reactions by tracer techniques. Prelog Vladimir), Rec. Chem. Progr., 1957, **18**, № 4, 247-260, 246 (англ.)

Доклад на Международном конгрессе чистой и прикладной химии в Париже 19 июля 1957 г. Библ. 18 назв. См. РЖХим, 1958, 43176.

46598. **Катализированные протоновыми кислотами реакции алкилирования ароматического ядра с помощью эфиров сульфокислот и галоидалкилов. Неницеску, Цицейка, Иоан** (Durch Protonsäuren katalysierte Alkylierungsreaktionen des aromatischen Kerns mit Sulfosäureestern und Alkylhalogeniden. Nenitzescu C. D., Ţiţeica S., Ioan V.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **12**, № 2, 195—207 (нем.; рез. русск., англ.)

Исследована р-ция конденсации $C_6H_5SO_2OCH_2C_6H_5$ (**I**) и бензола (**II**), приводящая к дифенилметану (**III**) и $C_6H_5SO_3H$ (**IV**). Побочные р-ции практически отсутствуют. Р-ция ускоряется **IV** и замедляется добавками щелочей, т. е. протекает аутокаталитически; длинный индукционный период исчезает при добавлении **IV**. Скорость р-ции с толуолом в 2,6, а с *м*-ксилолом в 6,7 раз больше, чем с **II**. Авторы предполагают, что на первой стадии наличие недиссоциированной среды обусловливает образование взаимосвязанных ионов (ионной пары), так из **I** и **IV** образуется соль оксония $[C_6H_5CH_2O^+(H)O_2SC_6H_5 \cdot C_6H_5SO_3^-]$, которая распадается на карбанион $C_6H_5SO_2O^-$, $C_6H_5CH_2^+$ и **IV**; карбанион с **II** (ArH) дает алкилированный продукт $ArCH_2$-C_6H_5 и H^+. Р-ция удовлетворяет первому порядку по отношению к **I** и **II** и второму порядку по отношению к **IV**. Ступенью, определяющей скорость р-ции, является разложение соли оксония. Для проверки механизма р-ции исследовано алкилирование C_6H_6 действием C_6H_5-$SO_2OCH_2C_6H_4R$, где R = *м*-NO_2 (**V**), *n*-Cl (**VI**) и *n*-CH_3 (**VII**) при 30—60°. В соответствии с мономолекулярным механизмом скорость р-ции убывает с усилением электроноакцепторных свойств заместителей *n*-CH_3 > > H > *n*-Cl > *м*-NO_2. Приведены *E*(акт) в *ккал/моль*, lg A, Δ*S*(акт) в *кал/моль град* при 50°: **V**, 24,9, 13,1 —0,78; **VI**, 14,9, 8,92, —19,9; **I**, 6,78; 3,74, —43,6; **VII**, 3,87, 2,62, —48,7; константа Хамметта ϱ —4,17. Р-ция между бензилхлоридом (**VIII**) и **II** приводит к образованию **III** и HCl, не катализируется последней, но заметно ускоряется **IV** как более сильной к-той. При 80° и конц-ии **VIII** 0,05 *M* р-ция второго порядка по **IV**. В случае бензилбромида скорость р-ции в 7 раз меньше, а в случае бензилфторида в 1000 раз больше, чем для **V**. Р-ция, вероятно, протекает через промежуточные галониевые соли в две стадии по механизму S_N1.
В. Якерсон

46599. **Аллильные перегруппировки. XXXVII. Ультрафиолетовые спектры циннамилмагнийбромида и дициннамилмагния. Де-Вулф, Хагман, Янг** (Allylic rearrangements. XXXVII. The ultraviolet absorption spectra of cinnamylmagnesium bromide and dicinnamylmagnesium. DeWolfe Robert H., Hagmann David L., Young William G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4795—4798 (англ.)

Структура циннамилмагнийбромида (**I**), полученного из циннамилбромида, и дициннамилмагния (**II**), образующегося из **I**, изучена спектрофотометрически. УФ-спектры **I** и **II** идентичны со спектрами других соединений, имеющих двойную связь, сопряженную с бензольным кольцом. Этот факт указывает, по мнению авторов, на отсутствие перегруппировки при образовании **I** и **II**. **II** с CO_2 дает продукт присоединения при вторичном углеродном атоме аллильной группы — фенилвинилуксусную к-ту. Предполагается, что в ходе р-ции происходит перегруппировка, сопровождающаяся перемещением двойной связи. Отсутствие батохромного и гиперхромного сдвигов в УФ-спектре в разб. эфирном р-ре **I** свидетельствует о том, что **I** не диссоциирует на ионы. Сообщение XXXVI см. РЖХим, 1958, 32341.
В. Якерсон

46600. **Механизм термической изомеризации бицикло-[2,2,1]-гептадиена. Вудс** (Mechanism of the thermal isomerization of bicyclo [2.2.1] heptadiene. Woods William G.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 110—112 (англ.)

Изучен механизм термич. изомеризации бицикло-[2,2,1]-гептадиена (I) в циклогептатриен (II) при 475°. С увеличением времени контакта выход I падает, а соотношение I : толуол (III) в продуктах р-ции быстро возрастает. Это указывает, что при изомеризации I

$$I \rightarrow [\;CH_2\;] \rightarrow [\;\;] \rightarrow II$$

сначала образуется II, затем превращающийся в III. Спец. опытами показано, что II при 475° почти на 100% превращается в III. При проведении изомеризации I в токе *н*-бутана не обнаружено образования пентанов; в то же время *н*-бутан с CH_2N_2 при 475° образует смесь *н*-пентана и изопентана (в соотношении 1,13 ± 0,14). Из этого следует, что при изомеризации I не происходит образования радикалов CH_2: и р-ция не протекает по схеме $I \rightarrow [C_6H_6 + CH_2:] \rightarrow II$. Предложена схема изомеризации I. М. Вольпин

46601. Химия цианистого карбонила. III. Механизм реакции между цианистым карбонилом и олефинами, содержащими группировку CH—C=C. Ахматович, Вернер-Замойская (The chemistry of carbonyl cyanide. III. The mechanism of the reaction between carbonyl cyanide and olefines containing the CH—C=C grouping. Achmatowicz O., Werner-Zamojska F.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. **3**, 5, № 9, 923—925 (англ.; рез. русск.)

Изучены р-ции $CO(CN)_2$ (I) с пентеном-1, пентеном-2, триметилэтиленом (II) и α-метилстиролом (III). Р-ции протекают с 2 молями I аналогично описанному ранее взаимодействию I с аллилбензолом (РЖХим, 1957, 37584) и приводят соответственно к в-вам [при-

$$>CHC=CH_2 + O=C(CN)_2 \longrightarrow \left[>\overset{H}{C}-\overset{|}{C}^{+}-CH_2C(CN)_2O^{-}\right] \longrightarrow >C=\overset{|}{C}-CH_2-C(CN)_2-OH$$

веден выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $nD(t)$, $d_4(t)$]: $C_2H_5CH{=}CHCH_2C(CN)_2OCOCN$, 85, 73—75/0,20, 1,4478 (25), 1,0405 (25); $CH_3CH{=}CHCH(CH_3)C(CN)_2OCOCN$, 100, 78—80/0,45, 1,4492 (20), 1,0775 (20); $CH_2 = C(CH_3)$-$CH(CH_3)C(CN)_2OCOCN$ (IV), 83, 97—98/1,2, 1,4519 (25), 1,0745 (25); $CH_2{=}C(C_6H_5)CH_2C(CN)_2OCOCN$ (V), 77, т. пл. 75—76,5°, —, —. В случае II и III на холоду образуются продукты р-ций с 1 молем I $CH_2{=}C(CH_3)$-$CH(CH_3)C(CN)_2OH$ (VI) и $CH_2{=}C(C_6H_5)CH_2C(CN)_2OH$ (VII), способные к дальнейшей р-ции с I с образованием IV и V. При нагревании VI и VII отщепляют HCN, давая α-кетонитрилы $CH_2{=}C(CH_3)CH(CH_3)COCN$, выход 57%, т. кип. 45—46°/10 *мм*, d_4^{20} 0,9300, $n^{20}D$ 1,4330, и $CH_3C(C_6H_5){=}CHCOCN$, выход 80%, т. пл. 40—42°. На основании этих превращений предложен механизм р-ции (см. схему). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 39559. В. Потапов

46602. Химия цианистого карбонила. IV. Диенофильные свойства цианистого карбонила и диэтилового эфира мезоксалевой кислоты. Образование производных дигидропирана. Ахматович, Замойский (The chemistry of carbonyl cyanide. IV. Dienophilic properties of carbonyl cyanide and diethyl mesoxalate. Formation of dihydropyran derivatives. Achmatowicz O., Zamojski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl, 3, 5, № 9, 927—929 (англ.; рез. русск.)

$CO(CN)_2$ при ~ 20° быстро конденсируется с диенофилами: бутадиеном (I) и 2,3-диметилбутадиеном (II), давая соответственно 6,6-дициан-5,6-дигидро-1 : 2-пиран (выход 75%, т. пл. 16°, т. кип. 69—80°/2 *мм*) и 3,4-диметил-6,6-дициан-5,6-дигидро-1 : 2-пиран (выход 92%, т. пл. 24—26°, т. кип. 62°/0,8 *мм*), которые при омылении превращаются в соответствующие дикарбоновые к-ты (III) и (IV). Высокую диенофильную реакционную способность $CO(CN)_2$ авторы объясняют значительной степенью поляризации O=C-связи, обусловленной влиянием сильноотрицательных CN-групп. Диэтиловые эфиры III (т. кип. 142—144°/20 *мм*) и IV (т. кип. 107—108°/0,5 *мм*) получены также конденсацией диэтилового эфира мезоксалевой к-ты с I и II. В. Потапов

46603. Химия цианистого карбонила. V. Реакция между цианистым карбонилом и олефинами в присутствии уксусной кислоты. Ахматович, Звежак (The chemistry of carbonyl cyanide. V. The reactions between carbonyl cyanide and olefines in presence of acetic acid. Achmatowicz O., Zwierzak A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, cl. **3**, 5, № 9, 931—933 (англ.; рез. русск.)

При р-ции $CO(CN)_2$ (I) с 1,1-дифенилэтиленом (II) или 1,1-ди-*п*-толилэтиленом (III) в лед. CH_3COOH при т-ре < 50° образуются $(RC_6H_4)_2C(OOCCH_3)CH_2X$ (IV), где **а** R = H, X = $C(OH)(CN)_2$; **б** R = CH_3, X = $C(OH)$-$(CN)_2$: **IVa** неперегоняющееся масло; **IVб**, выход 32%, т. пл. 114—116°. **IVa** при нагревании 1 час в смеси бензол-толуол дает **IV** (R = H, X = COCN), т. пл. 111—113°. Из **I** и **IV** при 50—60° образуется $(CH_3C_6H_4)_2C{=}$$=CHCOCN$ (V), выход 21%, т. пл. 89—91°; фенилгидразон, т. пл. 165—167°. Аналогично из I и п-метоксистирола образуется $CH_3OC_6H_4CH{=}CHCOCN$, выход 40%, т. пл. 119—120°; фенилгидразон, т. пл. 174—176°; из I и 1,1-ди-*п*-метоксифенилэтилена образуется $(CH_3OC_6H_4)_2C{=}CHCOCN$, выход 52%, т. пл. 98—99°; фенилгидразон, т. пл. 159—161°. Авторы считают, что р-ция I с II и III идет через переходный комплекс $[(RC_6H_4)_2CCH_2C(CN)_2OH]^{+}CH_3COO^{-}$, который либо перегруппировывается, давая **III**, либо теряет HCN и CH_3COOH, превращаясь в **V**. Строение полученных продуктов установлено расщеплением. В. Потапов

46604. Несимметричные пиперазины. Сообщение 12. Скорость образования четырехзамещенных производных из пиперазина с некоторыми пропаргиловыми и аллильными бромидами. Харфенист (Unsymmetrical piperazines. Paper 12. The rate of quaternization of a piperazine by some propargylic and allylic bromides. Harfenist M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4356—4358 (англ.)

Определены константы скорости образования солей четырехзамещ. производных 1-карбэтокси-4-метилпиперазина с аллилбромидом (k 0,225 *л/моль. мин*), CH_3... (k 0,122), пропаргилбромидом (k 0,0892) и 1-бром-2-гептином (k 0,350) в водно-ацетоновом р-ре при 25°. Величина полученных констант несколько отлична от констант известных для других S_N2 р-ций таких и подобных галогенидов. Обсуждаются возможные причины этих отклонений. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 28805. В. Антоновский

46605. Изучение механизма химических реакций. XVII. Образование эфиров при гидрировании карбоновых кислот в спиртовых растворах. Киндлер, Хеллинг (Studien über den Mechanismus chemischer Reaktionen. XVII. Über clie Esterbildung bei Hydrierungen von Carbonsäuren in alkoholischer Lösung. Kindler Karl, Helling Hans-Günther), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 750—752 (нем.)

Показано, что этерификация, наблюдаемая при гидрировании бензойной к-ты (I) до гексагидробензойной в спирте над Pt-черныю и коричной к-ты (II) до гидрокоричной над Pd/C, происходит под влиянием к-т, напр. HCl, которая образуется при р-ции, если катализатор содержит Cl^-. При гидрировании I и II в спирте и CH_3OH над катализаторами, свободными от хлора, эф-

ры не образуются. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 42631. А. Курсанова

46606. **О механизме декарбоксилирования замещенных салициловых кислот. Предварительное сообщение.** Вилли (Zum Mechanismus der Decarboxylierung substituierter Salicylsäuren. Vorläufige Mitteilung. Willi A. V.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 4, 1053—1056 (нем.)

Измерена скорость р-ции декарбоксилирования 4-метоксисалициловой (I), 2,4-диоксибензойной (II) и 4-аминосалициловой к-т (III) в солянокислых водн. р-рах с ионной силой 0,1. Кинетич. ур-ние имеет вид: $v = k_0^{HA}[HA] = k_H^A[A^-][H^+]$, где HA есть недиссоциированная к-та, а A^- ее ион. Значения констант k_0^{HA} (сек$^{-1}$) равны: I $9,47 \cdot 10^{-7}$, II $1,56 \cdot 10^{-6}$, III $1,30 \cdot 10^{-4}$. Возрастание константы скорости в ряду III > II > I связано с ростом электронодонорных свойств заместителя и соответствует бимолекулярному механизму р-ции. Из графика $\lg k - \sigma$ получено среднее значение ρ ур-ния Хамета, равное 6,9. Установлено, что декарбоксилирование *n*-аминосалицилатного иона ускоряется ионом $H_2PO_4^-$, что понимается, как некоторый случай кислотно-основного катализа. А. Слинкин

46607. **Оптически активная серебряная соль *транс*-циклобутандикарбоновой-1,2 кислоты в реакции Хунсдикера.** Аплкуист, Фокс (The Hunsdiecker reaction of optically active silver *trans*-cyclobutane-1,2-dicarboxylate. Applequist Douglas E., Fox Adrian S.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1751—1752 (англ.)

С целью выяснения механизма р-ции декарбоксилирования солей циклич. 1,2-дикарбоновых к-т при бромировании (ср. РЖХим, 1958, 14316) изучено бромирование Ag-соли (—)-*транс*-циклобутандикарбоновой-1,2 к-ты. Образующийся при р-ции 1,2-дибромциклобутан сохраняет частично оптич. активность. Это исключает возможность промежуточного образования циклобутена или циклич. радикала *A*. А. Гуревич

46608. **Исследования в области окисления органических сульфидов.** Модена, Майоли (Ricerche sulla ossidazione di solfuri organici. Modena Giorgio, Maioli Lillia), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 11, 1306—1316 (итал.)

Изучена кинетика окисления R_2S (I) до R_2SO действием H_2O_2 в водн. спирте в присутствии $HClO_4$. Скорость окисления I (р-ция второго порядка) возрастает с увеличением конц-ии $HClO_4$ и уменьшается с возрастанием содержания воды. В отсутствие $HClO_4$ р-ция не происходит. Скорость р-ции максимальна для I (R — алкил) и минимальна для I (R — арил). Влияние заместителей в пара- и мета-положении I (R — арил) следует ур-нию Хамметта. С. Завьялов

46609. **Ион тропилия. Часть III. Окисление циклогептатриен-2,4,6,-карбоновой кислоты.** Дьюар, Ганеллин, Петтит (The tropylium ion. Part III. Oxidation of cyclohepta-2:4:6-trienecarboxylic acid. Dewar M. J. S., Ganellin C. R., Pettit R.), J. Chem. Soc., 1958, Jan, 55—58 (англ.)

При окислении циклогептатриен-2,4,6,-карбоновой к-ты (I) $KMnO_4$ (в кислом р-ре), $Pb(OCOCH_3)_4$, $Na_2S_2O_8$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, HJO_4 образуются соли тропилия с выходом 20—40%. Р-ция, по-видимому, протекает по схеме двухэлектронного окисления: $C_7H_7COOH \rightarrow C_7H_7^+ + (COOH)^+ + 2e \rightarrow C_7H_7^+ + CO_2 + H^+ + 2e$. Другие продукты р-ции, C_6H_5CHO и C_6H_5COOH, являются результатом дальнейшего окисления иона тропилия. При окислении I щел. $KMnO_4$, HNO_3, CrO_3, а также HJO_4, наблюдается образование терефталевой к-ты (II). Предложен следующий механизм образования II: $I \xrightarrow{CrO_3}$ 4,5-эпокси-$I \xrightarrow{[O]}$ 4-формилбензойная к-та $\rightarrow$ II. Часть II см. РЖХим, 1957, 18987. М. Вольпин

46610. **Строение азипиразола. Разрыв пиразольного цикла при окислении.** Серлс, Хайн (Oxidative cleavage of the pyrazole ring and the structure of azipyrazole. Searles Scott, Jr, Hine William Robert, Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3175—3179 (англ.)

Исследовано строение в-в, получающихся при окислении 5-амино-3-метил-1-фенилпиразола (I) с помощью H_2O_2 в CH_3COOH. Опровергаются предложенные ранее ф-лы для продукта окисления I — «азипиразола» (II) как бицикло-[3,1,0]-2,4,6-триазациклогексадиена-3,6 (Michaelis A. и др., Liebigs Ann. Chem., 1915, 407, 234), а также структура II, как внутренней соли (РЖХим, 1958, 11397). Авторы полагают, что II является нитрилом β-фенилазокротоновой к-ты (III к-та), что подтверждается данными ИК-спектра и встречными синтезами: а) окислением фенилгидразона ацетоуксусного эфира с помощью HgO получен этиловый эфир III, который превращен в амид (выход 90%, т. пл. 74°) действием спирт. NH_3 (110°, 10 час.) и затем дегидратирован в II действием P_2O_5; б) из фенилгидразона нитрила ацетоуксусной к-ты (IV) окислением с помощью HgO в II. В первом случае получен II, т. пл. 105—107°, во втором — его смесь с в-вом с т. пл. 82—83°, по-видимому, его стереоизомером, полученным ранее (Quilico A. и др., Rend. inst. lombardo sci., 1936, 69, 587). Высказаны предположения: а) что при окислении I промежуточным продуктом является N_1-окись I, которая затем претерпевает раскрытие цикла; б) что при восстановлении II в I IV является промежуточным продуктом; в) что превращение II в 4- галоидопроизводное I при действии галоидоводородных к-т протекает через $[C_6H_5N \overset{...}{=} N \overset{...}{=} C(CH_3) \overset{...}{=} CH{-}C{=}NH]^+$. Окислением I с помощью 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (5 час., 100°) получено в-во $C_{20}H_{19}N_5O_2$ (V), которому на основании данных ИК- и УФ-спектров приписывается строение 2,2′-(или 1,1′)-диокиси ди-(3-метил-1-фенилпиразолил-5)-амина, выход 70%, т. пл. 229—230° (из C_5H_5N-воды). При окислении I с помощью H_2O_2 в присутствии HCl (выход 38%) или при нагревании хлоргидрата V получается в-во $C_{10}H_{11}N_3O_2$ (VI), имеющее строение $C_6H_5N{=}{=}N^+(-O^-)C(CH_3){=}CHCONH_2$ или, скорее, $C_6H_5N^+(-O^-){=}NC(CH_3){=}CHCONH_2$. Строение VI подтверждено его образованием при окислении амида III с помощью надфталевой к-ты, а также данными ИК-спектра. II, по мнению авторов, является промежуточным продуктом при превращении I в VI. Приведены ИК-спектры II (изомер с т. пл. 105—107°), ИК- и УФ-спектры V и VI. В. Дашунин

46611. **Получение свободных радикалов и их свойства.** Сённерскуг (Fria radikalers framställning och egenskaper. Sönnerskog Sven), Svensk kem. tidskr., 1958, **70**, № 1, 15—29 (шведск.)

Обзор. Библ. 60 назв. М. В.

46612. **Действие фенильного радикала на антрацен и *мезо*-замещенные антрацены.** Норман, Уотерс (The action of the phenyl radical on anthracene and *meso*-substituted anthracenes. Norman R. O. C., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 167—170 (англ.)

Фенильные радикалы, генерируемые действием Zn-порошка на суспензию $(C_6H_5N_2)_2ZnCl_4$ в ацетоне, фенилируют антрацен (I) в *мезо*-положение через стадию присоединения $C_6H_5 \cdot$ к I, что подтверждается образованием димера 9,9′,10,10′-тетрагидро-10,10′-дифе-

нил-9,9'-диантрила (Ia) (выход 12%) наряду с 9,10-дифенилантраценом (II) (выход 11%). При фенилировании 9-метилантрацена (III) и 9-фенилантрацена (IV) образуется соответственно только 9-метил-10-фенилантрацен (V) (выход 44%) и II (выход 40%), что указывает на бо́льшую эффективность $C_6H_5\cdot$ в р-ции отрыва H-атомов ядра по сравнению с алкильными радикалами. III и IV более энергично реагируют с $C_6H_5\cdot$, чем I, тогда как 9,10-диметилантрацен (VI) совсем не реагирует с $C_6H_5\cdot$. III приготовлен из антрона и CH_3MgJ, выход 83%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). IV получен из антрона и C_6H_5MgBr, выход 85%, т. пл. 154—155°. Формилированием III с последующим восстановлением синтезирован VI, т. пл. 180—181° (из сп.). 9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацен образуется восстановлением II пентанолом с Zn, т. пл. 227°. Действием Zn в пентаноле на 10,10'-дифенил-9,9'-диантрил получен Ia, выход 50%, т. пл. 257—258° (из бзл.). Действием $POCl_3$ на р-р IV и N-метилформанилида в *о*-дихлорбензоле получен 9-формил-10-фенилантрацен, выход 74%, т. пл. 165—166° (из бзл.), восстановлением которого по Хуанг-Минлону синтезирован V, выход 85%, т. пл. 113°. Фотоокись V приготовлена освещением солнечным светом р-ра V в CS_2, т. пл. 180°. 1,2-ди-(10-фенил-9-антрил)-этан образуется при кипячении 9-бромметил-10-фенилантрацена и фениллития, выход 60%, т. пл. 322—323°. В. Антоновский

46613. **Реакции свободных радикалов с 9,10-дифенилантраценом. Беккуит, Норман, Уотерс** (Free-radical reactions of 9:10-diphenylanthracene. Beckwith A. L. J., Norman R. O. C., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 171—175 (англ.)

Найдено, что $CH_3\cdot$ с 9,10-дифенилантраценом (II) образует с небольшим выходом 9,10-дигидро-9,10-диметил-9-10-дифенилантрацен (III); радикалы $C_6H_5CH_2\cdot$ с I дают 1,4-дибензил-1,4-дигидро-9,10-дифенилантрацен, 1,2-дибензил-1,2-дигидро-9,10-дифенилантрацен и 9,10-дибензил-9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацен (IV). Радикалы $C_6H_5\cdot$ с II с выходом 3% дают 1,4,9,10-тетрафенилант ацен (V) и, вероятно, вследствие стерич. препятствий не образуют продуктов присоединения в *мезо*-положение. Предполагается, что атака $C_6H_5\cdot$ включает отрыв водорода при перегруппировке первоначально образующегося радикального аддукта в стабильный ароматич. продукт, в котором фенильная группа заместителя сопрягается с остальной молекулой. Образование III и IV указывает, что фенильные заместители не блокируют для $CH_3\cdot$ и $C_6H_5CH_2\cdot$ *мезо*-положение II. Действием HCl на 9,10-дигидро-9,10-окси-9,10-дифенилантрацен в горячем $CHCl_3$ получен 9,10-дихлор-9,10-дигидро-9,10-дифенилантрацен (VI) (т. пл. 186°), который с $C_6H_5CH_2MgBr$ образует IV, выход 50 *мг* из 2,2 *г* VI, т. пл. 312° (из толуола). Из VI и CH_3MgJ получен III, т. пл. 324° (из бзл.). По р-ции Дильса-Альдера 1,4-дифенилбутадиена с 1,4-нафтахиноном в нитробензоле получен 1,4-дифенилантрахинон, который с C_6H_5MgJ превращен в 9,10 дигидро-9,10-диокси-1,4,9,10-тетрафенилантрацен, восстановленный с KJ и NaH_2PO_2 в лед. CH_3COOH до V, т. пл. 204—205°.

В. Антоновский

46614. **Реакции пирена со свободными радикалами и натрием. Норман, Томпсон, Уотерс** (The reactions of pyrene with free radicals and with sodium. Norman R. O. C., Thompson G. A., Waters William A.), J. Chem. Soc., 1958, Jan., 175—179 (англ.)

Найдено, что радикалы $C_6H_5\cdot$ и $C_6H_5CH_2\cdot$ реагируют с пиреном (I), образуя 1-фенил-и 1-бензилпирен, атакуя C атом, имеющий самую низкую энергию локализации электрона, тогда как Na-аддукт I реагирует с $C_6H_5CH_2Cl$, образуя 4-бензилпирен вследствие того, что атом Na отдает при образовании аддукта свой электрон пирену с образованием радикала, который реагирует с катионоидными реагентами (напр., $C_6H_5CH_2Cl$) по направлению, указывающему на локализацию свободного электрона по C—C-связи с наибольшей кратностью связи, т. е. соответственно структуре (*A*),

A

1-бензилпирен (II) получен действием $AlCl_3$ на I и C_6H_5COCl и восстановлением образующегося при этом 1-бензоилпирена [т. пл. 126° (из сп.)] гидразингидратом до II, т. пл. 89° (из CH_3OH). Конденсацией C_6H_5COCl с I получены 1,6-дибензоилпирен (т. пл. 237°) и 1,8-дибензоилпирен (т. пл. 159—163°), которые разделены кристаллизацией в CH_3COOH и отдельно восстановлены до 1,6-дибензилпирена (т. пл. 194°) и 1,8-дибензилпирена (т. пл. 184—188°). I окислен O_3 до 4-формилфенантраценкарбоновой-5 к-ты, превращенной в пирен-4,5-хинон (т. пл. 307°), который с $C_6H_5CH_2MgCl$ образовал смесь стереоизомерных 4,5-дибензил-4,5-дигидро-4,5-диоксипиренов, изомеризующихся при нагревании с $SOCl_2$ в 5,5-дибензил-4,5-дигидро-4-оксопирен (т. пл. 164°), последний восстановлен $LiAlH_4$ до соответствующего вторичного спирта и без очистки далее действием H_2SO_4 в среде CH_3COOH превращен в 4,5-дибензилпирен, т. пл. 158° (из CH_3OH). I добавлен к Na в жидком NH_3 и затем действием CO_2 превращен в пиренкарбоновую-4 к-ту (т. пл. 256—257°), которая обработана действием PCl_5 и затем C_6H_6 и $AlCl_3$ с последующим восстановлением гидразином и щелочью превращена в 4-бензилпирен (т. пл. 170°). 1-фенилпирен получен следующим образом: 1-нитропирен восстановлен на Pd/C и гидразингидратом в спирте до 1-аминопирена (т. пл. 117°), последний диазотировали через пирен-1-диазофторборат и превращали в 1-фенилпирен, выход 24%, т. пл. 84°. Приведены ИК-спектры дифенилпиренов и УФ-спектры I и синтезированных в-в. В. Антоновский

46615. **Относительное стабилизирующее влияние заместителей на свободные алкильные радикалы. Часть III. Расщепление монозамещенных дибензиловых эфиров гриньяровским реактивом в присутствии $CoCl_2$. Хуан, Син Соу Си-Хё** (The relative stabilising influences of substituents on free alkyl radicals. Part III. The cleavage of monosubstituted dibenzyl ethers by Grignard reagents in the presence of cobaltous chloride. Huang R. L., Sing Sow Si-Hoe (Miss), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 3988—3993 (англ.)

Показано, что из двух возможных механизмов р-ции расщепления монозамещ. дибензиловых эфиров $RC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_5$ (I) (R = H, *п*-Cl, *п*-CH_3, *м*-CH_3, *п-трет*-C_4H_9, *п*-C_6H_5) под действием эфирного р-ра *изо*-C_3H_7MgBr и безводн. $CoCl_2$: 1) $I \rightarrow RC_6H_4C^{\cdot}HOCH_2C_6H_5 \rightarrow RC_6H_4CHO + C_6H_5\dot{C}H_2 \xrightarrow{H^{\cdot}} RC_6H_4CH_2OH + C_6H_5CH_3$; $I \rightarrow RC_6H_4CH_2OC^{\cdot}HC_6H_5 \rightarrow RC_6H_4C^{\cdot}H_2 + C_6H_5CHO \xrightarrow{H^{\cdot}} C_6H_5CH_2OH + RC_6H_4CH_3$; или 2) $I \xrightarrow{H^{\cdot}} RC_6H_4\dot{C}H_2 + C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{H^{\cdot}} RC_6H_4CH_3 + C_6H_5CH_2OH$; $I \xrightarrow{H^{\cdot}} RC_6H_4CH_2OH + C_6H_5\dot{C}H_2 \xrightarrow{H^{\cdot}} RC_6H_4CH_2OH + C_6H_5CH_3$; р-ция протекает по механизму (1); если R — заместитель с заведомо стабилизирующим влиянием (СВ) на промежуточно образующиеся свободные радикалы, то при расщеплении соответствующего I по схеме (1) должен получиться $RC_6H_4CH_2OH$, а по (2) $RC_6H_4CH_3$. При расщеплении *п*-$C_6H_5C_6H_4CH_2OCH_2C_6H_5$ получился в основном *п*-$C_6H_5C_6H_4CH_2OH$, вы-

ход 71%, т. пл. 99—100° (из смеси C_6H_6-циклогексана), что доказывает протекание р-ции по схеме (1). Установление механизма р-ции позволило оценить относительное СВ заместителей на устойчивость $C_6H_5\dot{C}HOCH_2$-C_6H_5. За меру СВ был принят выход $RC_6H_4CH_2OH$ при расщеплении соответствующего эфира $RC_6H_4CH_2OCH_2C_6H_5$. Ниже перечисляются R, выход $RC_6H_4CH_2OH$ в %: H, 73; *n*-C_6H_5, 71; *n*-CH_3, 71; *м*-CH_3, 73; *n-трет*-C_4H_9, 75; *n*-Cl, 61. Таким образом, все изученные заместители повышают стабильность бензилового радикала, так как выход $RC_6H_4CH_2OH$ больше 50%. I синтезированы конденсацией $C_6H_5CH_2ONa$ с $RC_6H_4CH_2Cl$. Ниже перечисляются R, выход I в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*(*t*°): *n*-Cl, 78, 114/0,1, 1,5698 (20), *n*-CH_3, 73, 110/0,2, 1,5558 (21); *м*-CH_3, 70, 104/0,3, 1,5560 (22); *n-трет*-C_4H_9, 86, 139—140/0,2, 1,5412 (23); *n*-C_6H_5, 51, 186—190/0,2, 1,6140 (23); *n*-OCH_3, 59, 146—147/0,4, 1,5625 (22). Часть II см. РЖХим, 1957, 68721.

А. Гриб

46616. **Реакция бензиловых эфиров со свободными** *трет*-**бутоксильными радикалами. Хуан, Син Соу Си-Хё** (The reaction of benzyl ethers with free *tert.*-butoxy-radicals. Huang R. L., Sing Sow Si-Hoe, Miss), Proc. Chem. Soc., 1957, Dec., 354 (англ.)

Подтверждена предложенная ранее (см. пред. реф.) схема расщепления дибензилового эфира (I). Действием *трет*-$C_4H_9O\cdot$ на I получен радикал $C_6H_5\dot{C}HOCH_2C_2H_5$, который при распаде дает C_6H_5CHO и $C_6H_5\dot{C}H_2$. Р-ция характерна для соединений типа $C_6H_5CH_2OR$ (R = CH_3, C_2H_5, *изо*-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, C_6H_5 и др.). Радикал $C_6H_5\dot{C}HOR$ в зависимости от природы R дает R· или димер.

И. Цветкова

46617. **Изучение процесса замещения. XIII. О существовании промежуточных радикалов при взаимодействии перекиси бензоила с алифатически-ароматически замещенными вторичными аминами. Хорнер, Штеппан** (Studien zum Ablauf der Substitution XIII. Zur Existenz von Durchgangsradikalen bei der Umsetzung von Dibenzoylperoxyd mit aliphatisch-aromatisch substituierten sek. Aminen. Horner Leopold, Steppan Hartmut), Liebigs Ann. Chem., 1957, **606**, № 1—3, 47—55 (нем.)

Для выяснения механизма р-ции между перекисью бензоила и вторичными аминами изучено термич. разложение O-бензоил- (I) и O-ацетил-N-этил-N-фенилгидроксиламинов (II). При комнатной т-ре I разлагается за 12 час., образуя 32% 2-(N-этилбензамидо)-фенола (III). При нагревании I (55°) без р-рителя имеет место экзотермичный распад; выход III 38%. Бензольные р-ры I при комнатной т-ре довольно устойчивы; 2-часовое кипячение с акрилонитрилом не вызывает полимеризации $CH_2{=}CHCN$, что доказывает отсутствие радикалов. В результате кипячения (2 час.) бензольного р-ра I образуются III (60%), 4-(N-этилбензамидо)-фенол (IV), хинальдин (V) и анилин (VI). Предложена схема р-ции через промежуточное циклич. состояние (VII). II при нагревании до 90—100°

$$\begin{matrix} HC(CH_3){-}H\cdots O \\ | \qquad\qquad \| \\ N(C_6H_5){-}O{-}CC_6H_5 \end{matrix}\ \text{VII} \longrightarrow [C_6H_5N{=}CHCH_3] \longrightarrow \text{V} + \text{VI};\ \text{или}$$

$$C_6H_4(N(C_2H_5)O{-})(H)\cdots O{=}C{-}C_6H_5 \longrightarrow [n\text{-}C_6H_5COOC_6H_4NHC_2H_5] + \text{III};\ \downarrow \text{IV}$$

разлагается со вспышкой, выделяя CH_3COOH. 2-(N-этилацетамино)-фенол (VII) и немного CO_2. Бензольные р-ры II устойчивы, нагревание (100°; 4 часа) в нитробензоле приводит к распаду II; выход VIII 37%. Большая устойчивость I в C_6H_6 при 20° исключает его участие в качестве промежуточного продукта взаимодействия этиланилина с перекисью бензоила. Для этой р-ции предполагается промежуточное образование соединений типа *А* и *Б* (РЖХим, 1956, 68203). I и III

$$\left[{}^{\bullet}C_6H_5N\cdot\begin{matrix}/R\ OCOC_6H_5^{-} \\ \backslash H\cdot OCOC_6H_5\end{matrix}\right] A \rightarrow \left[C_6H_5\bar{N}{\cdot}{/}R\right] Б$$

являются независимыми продуктами этой р-ции. Для получения I прибавляют к р-ру 40 ммолей N-этил-N-фенилгидроксиламина (IX) в C_6H_6 3,2 *г* пиридина и 40 ммолей бензоилхлорида в C_6H_6 при 0°. После часового стояния при 0° смесь промывают водой, HCl (к-той), р-рами $ZnCl_2$ и $NaHCO_3$, высушивают Na_2SO_4. После отгонки C_6H_6 масло извлекают петр. эфиром. При охлаждении р-ра до —50° —(—60°) выделяется масло, застывающее отчасти в кристаллы I, т. пл. 20—23°. II получается аналогичным образом из IX и CH_3COCl в абс. эфире. Кристаллы (из петр. эф.), т. пл. 12—14°. Сообщение XII см. РЖХим, 1958, 28635.

Ю. Сорокин

46618. **Реакции диацилперекисей. III. Свойства оптически активного 3-фенил-2-пропильного свободного радикала. Де-Тар, Уэйс** (Diacyl peroxide reactions. III. The behavior of the optically active 3-phenyl-2-propyl free radical. DeTar DeLos F., Weis Claus), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3045—3049 (англ.)

Термическое разложение (+)- и (—)-β-фенилизобутирилперекиси (I) в CCl_4 протекает аналогично разложению S-фенилвалерилперекиси (II). Поэтому для разложения I принят тот же механизм, что и для II (см. сообщение II, РЖХим, 1958, 27953). Образующийся из I 2-хлор-1-фенилпропан (III) (30—40% от числа 1-фенил-2-пропильных групп) оптически неактивен. Образующийся β-фенилизобутират 1-фенил-2-пропанола (IV) сохраняет на 75% конфигурацию в спирт. радикале. Оптич. неактивность III указывает на то, что он образуется при р-ции алкильных радикалов (а не ацилоксирадикалов) с CCl_4. IV, по-видимому, образуется при соединении 1-фенил-2-пропил- и β-фенилизобутироксирадикалов внутри «клетки», причем частичная рацемизация алкильного радикала указывает на низкую энергию активации рацемизации структуры $RR'R''C\cdot$(~2 *ккал*). Описан синтез (+)- и (—)-I из (+)- и (—)-β-фенилизомасляной к-ты.

Из резюме автора

46619. **Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XIII. Трифенилметилы, содержащие *м*-метоксильные заместители. Бауден** (Free radicals and radical stability. Part XIII. Triphenylmethyls containing *m*-methoxyl substituents. Bowden S. T.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4235—4239 (англ.)

С целью выявления влияния положения заместителя в фенильном ядре на свойства гексафенилэтанов определена криоскопич. методом степень диссоциации на радикалы: (*м*-метоксифенил)-дифенилметильные (15%), три-(*м*-метоксифенил)-метильные (13%) и дифенил-(3,4,5-триметоксифенил)-метильные (23%), которая оказалась ниже, чем у соответствующих орто- и пара-производных, но выше, чем у незамещ. гексафенилэтана. Обсуждается расхождение результатов, полученных криоскопически и по методу магнитной восприимчивости. Показано, что в процессе определения не происходит заметного окисления, диспропорционирования или изомеризации. При поглощении O_2 метоксизамещ. радикалы образуют на 15% больше перекисей, чем незамещ. трифенилметильные радикалы. Величины диссоциации (*о*-, *n*-, *м*-метоксифенил)-дифенилметилйодидов приблизительно одинаковы и выше, чем у трифенилметилйодида. При р-ции (*м*-ме-

токсифенил)-дифенилметилхлорида (I) с C_6H_5MgBr (II) выход (*м*-метоксифенил)-трифенилметана (III) равен 20%, т. е. ниже, чем у орто-производного, вопреки стерич. эффекту орто-заместителя. (*м*-Метоксифенил)-дифенилметанол (IV) приготовлен из *м*-метоксифенилмагний — йодида (V) и бензофенона, выход 50%, т. пл. 88° (из сп.-эф.); перхлорат, т. пл. 110°. (*м*-Метоксифенил)-дифенилметан получен нагреванием IV с Zn в лед. CH_3COOH, т. пл. 86°. I получен кипячением р-ра IV с избытком CH_3COCl в C_6H_6 [т. пл. 89—90° (из этилацетата)], либо насыщением р-ра IV в эфире HCl в присутствии $CaCl_2$. Бесцветный III получен из II и I, выход 20,4%, т. пл. 163° (из лед. CH_3COOH). Ди-*м*-метоксигексафенилэтан (VI) получен в C_6H_6 действием Ag на I, т. пл. в вакууме 120—124° (разл.; из ацетона). (*м*-Метоксифенил)-дифенилметилперекись (VII) получена действием воздуха на р-р VI в эфире, выход 85%, т. пл. 163°. Три-(*м*-метоксифенил)-метанол (VIII) получен из V и метилового эфира *м*-анисовой к-ты, выход 48%, т. пл. 119,5° (из сп.). Три-(*м*-метоксифенил)-метан получен кипячением VII в лед. CH_3COOH с Zn, т. пл. 103° (из сп.). Три-(*м*-метоксифенил)-метилхлорид (IX) синтезирован насыщением HCl 15%-ного р-ра VIII в эфире при 0° в присутствии $CaCl_2$, т. пл. 123—124° (из бзл.-эф.). Ди-*м*-метоксигексафенилэтан (X) получен из IX с избытком Ag в бромбензоле, некристаллизующееся желто-красное масло. Три-*м*-метоксифенилметилперекись получена аналогично VII из X. Дифенил-(3,4,5-триметоксифенил)-метилхлорид (XI) получен насыщением HCl суспензии дифенил-(3,4,5-триметоксифенил)-метанола в присутствии $CaCl_2$, т. пл. 110° (из эф.); образует темно-красный продукт присоединения $FeCl_3$ состава $C_{22}H_{11}O_3Cl \cdot FeCl_3$, т. пл. 140°; с хлоридами Zn и Hg образует темно-красные маслообразные продукты присоединения. Ди-(3,4,5-триметокси)-гексафенилэтан получен аналогично VI и X, т. пл. в вакууме 154—155° (разл.) Дифенил-(3,4,5-триметоксифенил)-метилперекись получена пропусканием воздуха через 10%-ный р-р XI с избытком Hg, бесцветные кристаллы, т. пл. 175°. Часть XII см. J. Chem. Soc., 1940, 1249.

В. Антоновский

46620. Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XIV. (Этоксифенил)-дифенилметанолы и свободный радикал (*о*-этоксифенил)-дифенилметил. **Бауден, Цалики** (Free radicals and radical stability. Part XIV. (Ethoxyphenyl) diphenylmethanols and the free radical (*o*-ethoxyphenyl)-diphenylmethyl. Bowden S. T., Zalichi D. T.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4240—4243 (англ.)

Сопоставлены основность и свойства (в скобках приведены величины основности по отношению к основности трифенилметанола и цвет сульфата этоксипроизводного и затем то же для соответствующего метоксипроизводного) солей (*о*-этоксифенил)-дифенил-метанола (I) (2,3, красный; 2,0, красный), (*м*-этоксифенил)-дифенилметанола (II) (2,0, красно-коричневый; 1,2, оранжево-красный) и (*п*-этоксифенил)-дифенилметанола (III) (7,9, оранжево-красный; 6,5, красный) и соответствующих метоксипроизводных. В целом основные свойства немного возрастают при замене метоксильной группы на этоксильную. Ди-(*о*-этоксифенил)-тетрафенилэтан диссоциирован, согласно криоскопич. измерениям, несколько меньше, чем метоксипроизводные и может быть выделен в свободном виде. III получен из *п*-этоксибензофенона и C_6H_5MgBr (IV), т. пл. 54° (из эф.-петр. эф., 1 : 4). (*п*-Этоксифенил)-дифенилметан получен нагреванием III с CH_3COOH и Zn, бесцветный, т. пл. 68°. I получен из IV и этилового эфира *о*-этоксибензойной к-ты, т. пл. 136—137° (из сп.). (*о*-Этоксифенил)-дифенилметоксид калия получен кипячением I с K в ксилоле. (*о*-Этоксифенил)-дифенилметан получен: а) кипячением I в CH_3COOH с Zn, т. пл. 67° (из сп.); б) действием HCOOH на I при 100°. II получен гидролизом продукта взаимодействия IV и этил *м*-этоксибензоата, т. пл. 90° (из сп.). (*о*-Этоксифенил)-дифенилметилхлорид (V) получен: а) насыщением HCl р-ра I над $CaCl_2$, т. пл. 144°; б) кипячением суспензии I в бензине с CH_3COCl, т. пл. 115° (из петр. эф.). V образует продукты присоединения с $FeCl_3$, $ZnCl_2$ и $SnCl_4$. Действием V на CH_3OH и C_2H_5OH получены эфиры с т. пл. 121° (из лигр.) и 124° (из лигр.) соответственно. При нагревании C_6H_5OK с V в эфире образуется (*о*-этоксифенил)-дифенилметилфениловый эфир, т. пл. 110° (из эф.-бзн.).

В. Антоновский

46621. Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XV. Свойства (*о*-оксифенил)-дифенилметанола и (3-окси-2-нафтил)-дифенилметанола. **Бауден, Бейнон** (Free radicals and radical stability. Part XV. The properties of (*o*-hydroxyphenyl) diphenylmethanol and (3-hydroxy-2-naphthyl) diphenylmethanol. Bowden S. T., Beynon K. I.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4244—4247 (англ.)

Изменение цвета при нагревании от 50 до 110° и продукты разложения при т-ре выше 110° (*о*-оксифенил)-дифенилметанола (I) и (3-окси-2-нафтил)-дифенилметанола (II) объясняются как результаты свободно-радикальных превращений, включающих отщепление радикала · OH от центрального C-атома с перегруппировкой в плоскую конфигурацию и образованием ксантана, без промежуточного образования хиноидной структуры. Гидроксильный заместитель приводит к батохромному смещению адсорбционных спектров карбониевых ионов из I и II по сравнению с трифенилметильным и 2-нафтилдифенилметильным ионами и облегчает сульфирование H_2SO_4. При восстановлении I в р-ре HCOOH выделяется CO_2 столько же как с $(C_6H_5)_3COH$.

В. Антоновский

46622. Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XVI. Свойства триарилметанолов, содержащих *п*-гидроксильные заместители, и хиноноидная теория свободных радикалов. **Бейнон, Бауден** (Free radicals and radical stability. Part XVI. The properties of triarylmethanols containing *p*-hydroxyl substituents, and the quinonoidation theory of free radicals. Beynon K. I., Bowden S. T.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4247—4253 (англ.)

На основании исследования адсорбционных и рентгеновских спектров и термич. анализа фуксона (I) и бесцветной и окрашенной форм (*п*-оксифенил)-дифенилметанола (II) показано, что окраска одной из форм, которые являются одним и тем же в-вом, обусловлена примесью I, который вызывает также и различие в скоростях дегидратации этих двух форм II при нагревании в твердом виде. Выделение CO_2 из HCOOH происходит с одинаковой скоростью под действием I и обеих форм II. Результаты объясняются без предположений о наличии хиноидных изомеров. II получено из $(C_6H_5)_2CCl_2$ (III) и C_6H_5OH. I получают нагреванием II. (4-окси-2-метилфенил)-дифенилметанол (IV) синтезирован из III и *м*-крезола, т. пл. 114°. Из р-ра IV в CH_3COOH при обработке водой выпали желтые кристаллы комплекса IV-CH_3COOH, т. пл. 80—82°. (2,4-диоксифенил)-дифенилметанол (V) образуется при р-ции C_6H_5MgBr (VI) и 2,4-диоксибензофенона, т. пл. 123°. Осаждение V водой из р-ра в CH_3-COOH приводит к выпадению комплекса V-CH_3COOH, т. пл. 115°. Дифенил-(3,4,5-триоксифенил)-метанол синтезирован нагреванием эфирного р-ра VI и метилгаллата с последующим гидролизом, слабо-желтые кристаллы, т. пл. 183,5—184,5° (из сп. с NH_4OH), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 167° (из CH_3COOH). Из метилового эфира 4-окси-3,5-диметоксибензойной к-ты и VI нагреванием с последующим гидролизом и перегонкой с паром получен (4-окси-3,6-диметокси-

фенил)-дифенилметанол (**VII**), т. пл. 210—212° (из сп. с NH_4OH) при 150° образуется желтый (3,5-диметоксифенил)-фенилхинометан, т. пл. 225—226° (из эф.-бзл.), из р-ров **VII** в CH_3COOH выпадают желтые кристаллы, т. пл. 198—199°. Восстановление **VII** Zn в CH_3COOH дает (4-окси-3,6-диметоксифенил)-дифенил-метан, т. пл. 131° (из сп.). (3,5-диокси-4-метоксифенил)-дифенилметанол получен нагреванием метилового эфира 3,6-диокси-4-метоксибензойной к-ты с **VI** с последующим гидролизом и обработкой паром, выход 35%, темно-красные кристаллы, т. пл. 174—175° (из бзн.).

В. Антоновский

46623. Свободные радикалы и стабильность радикалов. Часть XVII, (*м*-Оксифенил)-дифенилметанол и соответствующий свободный радикал. Б а у д е н, Б е й н о н (Free radicals and radical stability. Part XVII. (*m*-Hydroxyphenyl) diphenylmethanol and the corresponding free radical. B o w d e n S. T., B e y n o n K. I.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4253—4256 (англ.)

(*м*-Оксифенил)-дифенилметанол (**I**) бесцветен при кристаллизации из спирта и из водн. CH_3COOH и намного термостабильнее, чем аналогичные орто- и пара-замещ., не проявляя термохромизма до 150°. Ион карбония из **I** медленнее реагирует с H_2SO_4, чем орто-замещ. ион. (*м*-Оксифенил)-дифенилметилхлорид (**II**) стабилен при 20° и образует при действии Ag свободные (*м*-оксифенил)-дифенилметильные радикалы (**III**) (желтые) и ди-(*м*-оксифенил)-тетрафенилэтан, выделенный в твердом виде [т. пл. 112—115° (разл., в вакууме)]. Стабильность **III** при т-ре замерзания 2%-ного р-ра в C_6H_6 равна 33%, что объясняется сильным индуктивным эффектом гидроксильной группы, стабилизирующим неспаренный электрон радикала. **I** получен из C_6H_5MgBr и метил-*м*-оксибензоата, т. пл. 148° (из бзн.). **II** синтезирован: а) насыщением эфирного р-ра **I** HCl в присутствии $CaCl_2$, выход 30%, т. пл. 95—96° (из бзн.): б) нагреванием **I** в CH_3COCl, выход 70%. (*м*-Оксифенил)-дифенилметилперекись получена действием Ag на насыщ. р-р **II** с последующим испарением р-ра на воздухе, т. пл. 159°.

В. Антоновский

46624. Дифенохиноны со стерическими препятствиями. Кислородные бирадикалы. Б у р д о н, К а л в и н (Hindered diphenoquinones: diradicals of oxygen B o u r d o n L e a n, C a l v i n M e l v i n), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 101—116 (англ.)

Для изучения дифенохинонов (**I**) со стерич. препятствиями и получения кислородных бирадикалов (КБ) синтезированы и исследованы различные замещ. **I**. Попытки получения КБ окислением 2,2′,6,6′-тетрахлор-4,4′-дифенола (**II**) в 2,2′,3,3′,5,5′,6,6′-октахлор-4,4′-дифенол (**III**) и далее в декахлордифенол не увенчались успехом, так же как и бромирование **II** с последующим хлорированием. Возможно, присутствие электроотрицательного Cl препятствует окислению дифенола и образованию КБ. В случае метилпроизводных дифенола угол между фенильными кольцами должен быть меньше, поэтому можно ожидать некоторой стабилизации КБ. Восстановлением 2,2′,6,6′-тетрахлор-4,4′-динитродифенила Zn + HCl (или CH_3COOH) и последующим гидрированием над PtO_2 получен 2,2′,6,6′-тетрахлорбензидин (**IV**), выход 81%, т. пл. 212—213°. 1 *г* **IV** в 20 *мл* H_2SO_4 при 0° смешивают с р-ром 450 *мг* $NaNO_2$ в 20 *мл* H_2SO_4, приливают 35 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и оставляют на 1 час., затем выливают в р-р H_2SO_4 (110 *мл* к-ты на 140 *мл* воды), кипятят 12 мин. и выливают в лед, выход **II** 76%, т. пл. 186°. **III** получен пропусканием хлора (10 мин.) через р-р 0,5 *г* **II** в 30 *мл* $CHCl_3$, выход 95%, т. пл. 238°. К р-ру 50 *мг* **II** в 5 *мл* 1 н. NaOH приливают р-р 100 *мг* брома в 10 *мл* 1 н. NaOH, через 0,5 часа нейтрализуют, получают 2,2′,6,6′-тетрахлор-3,3′,5,5′-тетрабром-4,4′-дифенол, т. пл. 257—258° (разл.; из 50%-ного сп.). 2,2-диметил-*n,n′*-дифенол (**V**) приготовлен из хлоргидрата 2,2-диметилбензидина, выход 60%. **V** легко окисляется с образованием КБ, который образует димеры или полимеры [при действии $K_3Fe(CN)_6$ (**VI**)]. Введение двух *трет*-C_4H_9-групп в ортоположение к НО повышает стабильность КБ со стерич. препятствием, мешая приближению реагента. УФ-спектр 2,2′-диметил-5,5′-ди-*трет*-бутилдифенола (**VII**) показывает, что два бензольных кольца не копланарны. **VII** с PbO_2 и **VI** во влажном эфире и C_6H_6 дает в-во с темной окраской, устойчивой в течение нескольких часов. Авторы предполагают, что эти р-ры содержат КБ, находящийся в равновесии с соответствующим **I**, и продукты полимеризации. На основании спектральных данных установлено, что разб. р-ры ($3 \cdot 10^{-5}$ *моля/л*) содержат почти исключительно **I**. При конц-ии 10^{-3} *моля/л* изучение электронного парамагнитного спинового резонанса (СР) подтвердило присутствие КБ. В конц. р-рах молекула **I** полимеризуется сама с собой или с молекулой **VII**. Дана схема последовательной полимеризации **VII**. Изучением СР показано, что в р-рах (**VIII**), (**IX**) и (**X**) на-

VIII; X; IX

R=OH, R′=CH_3
R″=*трет*-C_4H_9

ходятся в равновесии с соответствующими КБ. При попытке выделить хиноны в твердом виде (из **VII** в 30 *мл* C_6H_6 и 2 *г* PbO_2) получено в-во, спектр которого в CCl_4 соответствует **X** (содержание свободного радикала 0,01).

В. Якерсон

46625. Получение тиохиноловых эфиров с помощью кислородных радикалов. Л е й, М ю л л е р, Ш м и д х у б е р (Herstellung von Thiochinoläthern mit Sauerstoff-Radikalen. L e y K., M ü l l e r E u g e n, S c h m i d h u b e r W.), Angew. Chem., 1958, **70**, № 3, 75 (нем.)

Реакция дегидрирования C_6H_5SH кислородными фенольными радикалами 1,3,5-$(CH_3)_3CC_6H_2O\cdot$ (**I**) протекает легко (как титрование) и приводит к образованию кристаллич. устойчивого тиофенолхинолового

II; IV

эфира (**II**) с выходом 90%. Аналогично образуется соответствующий стабильный тионафтолхиноловый эфир (**III**). В то время, как гидрохинон дегидрируется действием **I** до хинона, *n*-окситиофенол в этих условиях дает смешанный хинолтиохиноловый эфир (**IV**). В ИК-спектрах **II** — **IV** отмечена двойная полоса при 6 μ (хинолидное состояние). При нагревании до т-ры плавления **II** — **IV** окрашиваются в синий цвет (окраска стабильного радикала).

И. Цветкова

46626. К некоторым вопросам номенклатуры в органической химии.— (K některým otázkám názvosloví v organické chemii.—), Chem. listy, 1957, **51**, № 7, 1391—1393 (чешск.)

Основные принципы, которых комиссия по номенклатуре в органич. химии Чехословацкого хим. общества при Чехословацкой Академии Наук считает необходимым придерживаться при решении номенклатурных вопросов: нежелательность отклонения от международных правил, сохранение укоренившихся в чешской номенклатуре названий, проверка новых предложений на практике в научных журналах (но не в книгах), предотвращение увеличения неоднозначности (основного порока современной номенклатуры) введением новых названий, недопустимость создания «особых» номенклатур для органич. соединений в фар-

мацевтич. химии и других смежных областях (что частично произошло в новом издании чехословацкой фармакопеи). В. Потапов

46627. Некоторые замечания в связи с концепцией о химическом виде и о способах изображения структур в органической химии. Кофод (Om begrebet «stofart» og lidt om strukturbeskrivelse i den organiske kemi. Kofod Helmer), Arch. pharmaci og chemi, 1958, 65, № 3, 63—78 (датск.; рез. англ.)

Рассматривается концепция «хим. вида» в сопоставлении с биологич. видом. Обсуждаются понятия строения, конфигурации, конформации и способы их изображения. Из резюме автора

См. также: Строение органич. соед. 45615, 45631, 45647, 45678, 45739—45742, 46675, 46890. Реакционная способность 45707. Механизмы и кинетика р-ций. **См. раздел Кинетика и рефераты:** 46672, 46805, 49197, 49198, 49219; 17459Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, В. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

46628. Дегидрогенизация *н*-пентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Клейменова В. М., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 875—877

н-Пентан дегидрирован над контактом ($Al_2O_3 : Cr_2O_3 : K_2O = 90,7 : 5,6 : 3,7$ мол.%) при 527° и объемной скорости C_5H_{12} 0,5 час$^{-1}$; выход жидкого катализата 88%, непредельность 31,7%. После фракционирования катализата состав отдельных фракций определялся методом комб. расс. и путем бромирования и идентификации полученных бромидов. В катализате найдены: пентан, изопентан (3%), *цис*-пентен-2(17%), *транс*-пентен-2(7%), пентен-1(3%), пиперилен (0,2%), пентадиен-1,4 (<1%) и, возможно, C_6H_6 и циклопентан. Г. Кондратьева

46629. Озонирование хлористого метилена и хлороформа. Сломп (Ozonization of methylene chloride and chloroform. Slomp George, Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1277—1279 (англ.)

В связи с применением озонолиза при синтезе стероидных альдегидов в р-ре CH_2Cl_2 или $CHCl_3$ проверено отношение последних к O_3. При —60° $CHCl_3$ подвергается воздействию O_3, по-видимому, за счет примеси стабилизатора C_2H_5OH. Действие O_3 на CH_2Cl_2 при —78° незначительно. Смеси CH_2Cl_2 с пиридином (I), дифенилсульфоксидом (II) и окисью пиридина (III) поглощают O_3 в последовательно возрастающих кол-вах, образуя солеобразные комплексы строения $R^+—O^+(—O^-)_2$ или $R...O^+(...O)_2^-$, которые диссоциируют при ~20°. Метод анализа — йодометрич. Колич. характеристики опытов: 1) озонируемое в-во (во всех случаях 250 *мл*) и добавка к нему в процентах или ммолях; 2) т-ра; 3) кол-во ммолей пропущенного O_3, 4) процент израсходованного O_3. CH_2Cl_2, —78°, 40,23, не более 1%; $CHCl_3$, содержащий 0,75% C_2H_5OH, —60°, 35,7, 11,7%; CH_2Cl_2 и 29,4 ммоля I, —60°, 47,58, 5,2%; CH_2Cl_2 и 34,6 ммоля II, —60°, 67,75, 13,5%; CH_2Cl_2 и 30,2 ммоля III, —78°, 25,6, 48,6%. Продукт озонирования смеси CH_2Cl_2 + III содержит кристаллич. в-во, выделяющее J_2 из KJ. Спектр его р-ра в CH_3OH соответствует спектру III. Б. Мерков

46630. Синтез 6-метилоктен-1-ин-4-диола-3,6 и 7-метилоктен-2-ин-5-диола-4,7 и их каталитическое гидрирование. Ногайдели А. И., Дзагнидзе К. Я., Напава Р., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 116—119

В продолжение прошлых работ (РЖХим, 1956, 28909) синтезированы по способу Иоцича 6-метилоктен-1-ин-4-диол-3,6 (I) и 7-метилоктен-2-ин-5-диол-4,7 (II). I и II гидрируются над Pt-чернью очень медленно, и скорость р-ции постепенно уменьшается, а при гидрировании над коллоидальным Pd I более энергично присоединяет первые 4 атома водорода, а II — первые 2 атома, затем наступает резкий перелом и присоединение водорода замедляется. Из 21 *г* метилэтилацетиленилкарбинола, 25 *г* акролеина, 12 *г* Mg и 56 *г* C_2H_5Br синтезирован I, выход 60,67%, т. кип. 144—145°/20 *мм*, $n^{17}D$ 1,4850, d_{17}^{17} 0,9947. Аналогично из 21 *г* диметилацетиленилкарбинола, 35 *г* кротонового альдегида, 12 *г* Mg и 56 *г* C_2H_5Br получен II, выход 26%, т. кип. 100—108°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5210, d_{20}^{20} 1,0280. При гидрировании I в 50 *мл* спирта получен 3-метилоктандиол-3,6, т. кип. 119—122°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4643, d_{20}^{20} 0,9742. Гидрирование II дает 2-метилоктандиол-2,5, т. кип. 116—120°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4668, d_{20}^{20} 0,9645. В. Тынянкина

46631. Разделение 3,5-диметилгексин-1-ола-3. Восстановление его (+)-изомера в (—)-3,5-диметилгексанол-3. Хикман, Кеньон (The resolution of 3 : 5-dimethylhex-1-yn-3-ol. The reduction of its (+)-isomeride to (—)-3 : 5-dimethylhexan-3-ol. Hickman J. R., Kenyon J.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4677—4678 (англ.)

(±)-3,5-диметилгексин-1-ол-3 (± I) разделен на оптич. изомеры кристаллизацией бруциновой соли его кислого фталевого эфира [(±)-II, эфир]. Гидрированием (+)-I получена левовращающая форма 3,5-диметилгексанола-3 (III). 35 *г* (±)-I (*n*-нитробензоат, т. пл. 52—53°), 40 *г* фталевого ангидрида и 20 *г* $(C_2H_5)_3N$ нагревают 2 часа, 90°, подкисляют HCl и извлекают эфиром. Из вытяжки экстрагируют р-ром Na_2CO_3 (+)-II, выход 79%, т. пл. 111—112°. 50 *г* (±)-II и 73,5 *г* бруцина кипятят в 0,75 *л* ацетона, оставляют на 2 дня, осадок кристаллизуют из ацетона и несколько раз кипятят с ацетоном. По охлаждении получают соль бруцина и (+)-II, т. пл. 183—184°, которая при разложении разб. HCl дает 17,5 *г* (+)-II, т. пл. 61—62°. Из более растворимых фракций бруциновой соли выделяют (—)-II, т. пл. 63—65° (бзл.-петр. эф.), $[\alpha]_{5893}^{20}$ —24,9° (*c* 10,0, *l* 1; бзл.). 16 *г* (+)-II нагревают с метанольным KOH, отгоняют с паром 5,2 *г* (—)-I, т. кип. 150—151°/760 *мм*, 56—57°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4348, d_{20}^{20} 0,8594, $[\alpha]_{5893}^{20}$ —1,26 (*l* 1), *n*-нитробензоат (—)-I, т. пл. 53—54°, $[\alpha]_{5893}^{21}$ (36,1° (*c* 7,9, *l* 1; бзл.). 2 *г* (±)-I, 2,8 *г* 3-нитрофталевого ангидрида и 3 *г* пиридина нагревают 1 час, 100°, получают 2,3 *г* кислого 3-нитрофталевого эфира (±)-I, т. пл. 145—146°. 5 *г* (+)-I гидрируют над Pd/C в эфире, получают 2,1 *г* III, т. кип. 150—151°/760 *мм*, $n^{18}D$ 1,4271, d_{20}^{20} 0,8344. Г. Кондратьева

46632. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 4. Синтез новых оксиалканов. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Красильникова Г. К. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1141—1143

Реакция простых виниловых эфиров с ацеталями распространена на этинилвинилалкиловые эфиры и смешанные алкилфениловые ацетали: XCH=CHOR′ (I) + $CH_3CH(OR'')(OR''')$ (II) → $XCH_2CH(OR')CH_2CH(OR'')(OR''')$, где X, R′, R″, R‴ соответственно H, циклогексил, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9 (III); H, C_6H_5, C_6H_5, *н*-C_4H_9 (IV); HC≡C, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9, *н*-C_4H_9 (V); HC≡C, *н*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5 (VI); HC≡C, циклогексил, C_2H_5, C_2H_5 (VII). 0,1 моля I (X = HC≡C, R′ = *н*-C_4H_9) и 0,2 моля II (R″ = R‴ = *н*-C_4H_9) нагревают с несколькими каплями эфирата BF_3 до 130—140° 3 часа; после нейтр-ции $NaHCO_3$ и разгонки получают V с выходом 40% (на прореагировавший I), т. кип. 134—135,5°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4530, d_4^{20} 0,9087. Подобным образом получены (перечисляются выход %, т. кип. в °/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): VI, 24,3,

96,5/4, 1,4520, 0,9233; **VII**, —, 110—112/2, 1,4826, 0,9672; **IV** 55, 158/1, 1,5175, 1,0232; **III**, —, 131—132/3, 1,4410, 0,9069. Одновременно выделены: при получении **VII** этоксициклогексоксигексенин, т. кип. 81°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, d_4^{20} 0,9504; при получении **III** — дибутокситрициклогексоксиоктан, т. кип. 204—205°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4650, d_4^{20} 0,9428; бутилциклогексиловый ацеталь, т. кип. 89°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4410, d_4^{20} 0,8933, и трибутоксибутан, т. кип. 119—120°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4303, d_4^{20} 0,8670. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 13394.

М. Шварцберг

46633. **Получение и свойства окиси тетрахлорэтилена. Франкел, Джонсон, Питт** (Preparation and properties of tetrahloroethylene oxide. Frankel Donald M., Johnson Claude E., Pitt Harold M.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 9, 1119—1120 (англ.)

Фотохимическим окислением $Cl_2C{=}CCl_2$ (**I**) получена окись тетрахлорэтилена (**II**) и изучены ее свойства. 11,5 *л* I размешивают с O_2 и Cl_2 на свету 12 час. при 36—40°. После удаления $COCl_2$ состав продукта (в мол. %): I 43, II 9, CCl_3COCl (**III**) 40, C_2Cl_6 (**IV**) 8. Фракция продукта с т. кип. 32—36,3°/45—38 *мм* содержит (в мол. %): I 6, **II** 54, **III** 40. **III** отмывают р-ром щелочи I превращают в **IV** хлорированием на свету и при перегонке и добавочной щел. промывке выделяют 100 *мл* II, т. кип. в °C/*мм* 35,2/50, 50,8/100, 60,3/150, 68,5/200, 74,5/250, 109/760 (экстраполировано), т. зам. от —58 до —59° (испр.), $n^{25}D$ 1,4588, d_4^{25} 1,63; дан ИК-спектр. II с 1 н. NaOH дает CO, CCl_3COONa и NaCl; II с 12 н. H_2SO_4 дает CO, CO_2 и HCl. При размешивании с 96%-ной H_2SO_4 **II** гладко перегруппировывается в III, с $HgCl_2$ в CH_3OH в CCl_3COOCH_3. При растворении $2{,}2\cdot10^{-3}$ моля **II** в 1 н. KOH (в CH_3OH) образуется $1{,}65\cdot10^{-3}$ моля $(COOH)_2$ (выделение в виде Ba-соли). II при 65, 80 и 100° перегруппировывается в III (уд. скорости соответственно $6\cdot10^{-7}$, $8{,}9\cdot10^{-6}$ и $1{,}2\cdot10^{-4}$ сек$^{-1}$, энергия активации ~31,4 *ккал/моль*).

М. Шварцберг

46634. **Выделение метилвинилкетона при получении его из ацетона и формальдегида. Кабаиванов, Михайлов, Бозвелиев** (Върху отделянето на метилвинилкетона при получаването му по един метод от ацетон и формалдехид. Кабаиванов Вл., Михайлов М., Бозвелиев Л.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, 1, 13—20 (болг.)

Смесь 4 молей ацетона и 1 моля CH_2O (40%-ный р-р) доводят до pH 8—9 1 н. NaOH и оставляют на 4,5 часа при 25—32°; нейтрализуют HCl, отгоняют ацетон до 90° и перегоняют с $ZnCl_2$ (1% на исходный ацетон) при 150—160°, затем при 180°. Дистиллят перегоняют на колонке, фракцию с т. кип. 31,5—32°/130 *мм* (азеотроп метилвинилкетона (**I**) с 1,7% воды) высушивают Na_2SO_4 или $(CH_3CO)_2O$ и повторно перегоняют. Выход **I** 18%, т. кип. 33—35°/130 *мм*, $n^{20}D$ 1,4086. Для выделения γ-кетобутанола (**II**) реакционную смесь после нейтр-ции HCl перегоняют на колонке в вакууме; выход **II** 26—31%, т. кип. 69—70°/11 *мм*, $n^{15}D$ 1,435.

Г. Кондратьева

46635. **Синтез аналогов метилгептенона и метилгептадиенона. Назаров И. Н., Макин С. М., Мочалин В. Б., Назарова Д. В., Виноградов В. П., Крупцов Б. К., Назарова И. И., Шаврыгина О. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 6, 1242—1245

Аналоги метилгептенона общей ф-лы $RR'C{=}CHCH_2CH_2COCH_3$ [Ia—e, где здесь и далее **а** R = CH_3, R' = C_2H_5; **б** R = CH_3, R' = *изо*-C_3H_7; **в** R = CH_3, R' = *трет*-C_4H_9; **г** R = R' = *изо*-C_3H_7; **д** RR' = $(CH_2)_5$; **е** RR' = $(CH_2)_4$] синтезированы тремя способами: из третичных винилкарбинолов (ВК) типа $RR'C(OH)CH{=}CH_2$ действием HCl- или HBr-газа при 0—20° через галоидные аллилы типа $RR'C{=}CHCH_2X$, которые конденсацией с Na-ацетоуксусным эфиром и последующим омылением и декарбоксилированием превращались в Ia—e (способ А); ВК нагревали несколько часов при 140—190°, причем выделялись CO_2 и спирт (способ Б); при пиролизе ацетоуксусных эфиров ВК общей ф-лы $RR'C(CH{=}CH_2)OCOCH_2COCH_3$ (**IIa—e**) при 160—190° с выделением CO_2 (способ В). Аналогично, из третичных этинилкарбинолов (ЭК) типа $RR'C(OH)C{\equiv}CH$ по способу Б или из ацетоуксусных эфиров ЭК $RR'C(C{\equiv}CH)OCOCH_2COCH_3$ (**IIIa—e**) при 200—220° по способу В получены аналоги метилгептадиенона общей ф-лы $RR'C{=}CHCH{=}CHCOCH_3$ (**IVa—e**). Кроме того, только по способу А синтезированы аллилацетон, кротилацетон (**V**) и хлоркротилацетон. Из диметилизопропенилкарбинола (**VI**) через ацетоуксусный эфир **VI** (**VII**) синтезирован по способу В 2,3-диметил-2-гептенон-6 (**VIII**), который также получен по способу А из 2,3-диметил-4-бромбутена-2 (**IX**). Из ВК и ЭК при действии дикетена в присутствии небольшого кол-ва $(C_2H_5)_3N$ или пиперидина образовались **II** и **III** (перечислены в-во, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **IIa**, 82, 62—63/0,5, 1,4429, 0,9809; **IIб**, 81, 70—72/0,5, 1,4478, 0,9760; **IIв**, 83, 90—91/4, 1,4552, 0,9736; **IIг**, 80, 87—88/1,5, 1,4586, 0,9773; **IIд**, 89, 100—103/1, 1,4730, —; **IIe**, 78 87/1, 1,4571, —; **IIIa**, 85, 73—74/1, 1,4488, 1,0150; **IIIб**, 87, 77—78/1, 1,4511, 1,0046; **IIIв**, 82, 90—91/4, 1,4560, 0,9940; **IIIг**, 82, 89—90/1,5, 1,4616, 0,9970; **IIIд**, 84, 99—100/1, 1,4785, —; **IIIe**, 92, 90—91/1, 1,4782, —. Получены **I** и **IV** (перечислены в-во, способ, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. семикарбазона и 2,4-динитрофенилгидразона в °C): **Ia**, А, 73, 75—77/11, 1,4420, 0,8603, 113—114, 60—61; **Iб**, А, 76, 85—87/10, 1,4445, 0,8570, 124; 58; **Iв**, Б, 72, 96—98/16, 1,4488, 0,8557, 158—159, 94—96; **Iг**, А, 82, 120/25, 1,4466, 0,8496, 148, 84; **Iд**, Б, 72, 64—66/1, 1,4780, 0,9848, —, 78; **Ie**, Б, 40, 73—75/2, 1,4790, 0,9250, —, 90; **IVa**, В, 61, 93—94/10, 1,5161, 0,8943, 164, —; **IVб**, В, 59, 103—104/11, 1,5166, 0,8904, 161, —; **IVв**, Б, 69, 83—85/4 (78—80°/1 *мм*), 1,5160, 0,8930, 194, 186; **IVг**, В, 62, 66—67/0,2, 1,4925, 0,8783, 147; 203; **IVд**, В, 38,98—100/1, 1,5290, —, —, 183; **IVe**, В, 14, 75—77/1, 1,5258, —, —, 198. К р-ру CH_3Li (из 9,1 *г* Li, 91 *г* CH_3J и 400 *мл* эфира) при —10° за 2 часа прибавлено 25 *г* метилметакрилата в 70 *мл* эфира; после нагревания (40 мин., кипячение) и разложения выделен **VI**, выход 81%, т. кип. 115—116°, $n^{20}D$ 1,4320, d_{20}^{20} 0,8437. К смеси 15 *г* **VI** и 5 капель $(C_2H_5)_3N$ при 60—70° за 15 мин. добавлено 15 *г* дикетена; после нагревания (2,5 часа, 80°) получен **VII**, выход 95%, т. кип. 68—69°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4479, d_{20}^{20} 1,9915. Смесь Na-ацетоуксусного эфира (из 60 *г* Na и 365 *г* ацетоуксусного эфира в 1100 *мл* CH_3OH) и 415 *г* **IX** (т. кип. 69—71°/40 *мм*) нагревают (3 часа, 65°), упаривают, остаток с р-ром 120 *г* NaOH в 800 *мл* воды (3 часа, 70°) дает **VIII**, выход 79%, т. кип. 78—80°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500, d_{20}^{20} 0,8688. Аналогично, из кротилбромида получен **V**, выход 63%, т. кип. 75—77°/60 *мм*, $n^{20}D$ 1,4292, d_4^{20} 0,8442.

А. Берлин

46636. **Изучение активности хлора в β-хлорэфирах и новый способ получения α-замещенных виниловых эфиров и алифатических кетонов. Исагулянц В. И., Максимова И. С.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 775—781

Изучено действие NaOH на β-хлорэфиры $ClCH_2CH(OR)R'$ (**I**; здесь и далее **а** R = C_4H_9, R' = C_4H_7; **б** R = CH_3, R' = C_3H_7). В нормальных условиях и в вакууме даже при высокой т-ре Cl в **I** малоподвижен, но при повышенных давлениях и т-ре легко отщепляется HCl с образованием $CH_2{=}C(OR)R'$ (**II**). I синтезированы по схеме: ROH + $C_6H_5SO_2NCl_2$ (**III**) → → ROCl + $C_6H_5SO_2NHCl$; ROCl + $RCH{=}CH_2$ → **I**. К 2 *л* пентанамиленовой фракции (т. кип. 35—42°; изоамилены удалены обработкой HCl) в 800 *мл* CH_3OH при

—5—(—8°) прибавляют 770 *г* **III**, избыток амиленов отгоняют, остаток перегоняют с водяным паром, фракцию, т. кип. 135—145°, обрабатывают 10%-ной спирт. NaOH и разгоняют, выход **Iб** 84%, т. кип. 140—143°, $n^{20}D$ 1,4290, d_4^{20} 0,9720. При действии NaOH в р-ре CH_3OH и спирте (80—140°) конверсия **Iа** и **Iб** 77%. При 200—280° и давлении 10—20 *ат* (8 час.) конверсия **Iб** 96,7%, выход **IIб** 60—85%, т. кип. 85—86°, $n^{20}D$ 1,4020, d_4^{20} 0,8049. **IIб** при гидролизе 10%-ной H_2SO_4 дает $C_3H_7COCH_3$. И. Цветкова

46637. Новый синтез надуксусной кислоты. Филлипс, Фростик, Старчер (A new synthesis of peracetic asid. Phillips Benjamin, Frostick Frederick C., Jr, Starcher Paul S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 5982—5986 (англ.)

В присутствии O_3, УФ-света или $Co(CH_3COO)_2$ ацетальдегид (I) при —10—0° легко окисляется с поглощением 1 моля O_2 на 2 моля **I** до $CH_3COOOCH(CH_3)OH$ (**II**), который уже при 100° пиролизуется в легко разделимую смесь **I** и CH_3COOOH (**III**). Во избежание взрывов р-ции ведут в р-рителях. Скорость окисления **I** максимальна при его конверсии, не превышающей 45—50%, после чего значительно снижается, выходы 95—97%. Строение **II** подтверждено синтезом его из **I** и **III**. В смесь 704 *г* **I** и 704 *г* этилацетата (**IV**) при —2° и освещении изнутри ртутной лампой пропускают O_2, за 3,5 часа поглощение O_2 падает с 50 до 22 *л/час*, полученная смесь содержит 38% **II**, конверсия 66%, выход 100%. Даны методики получения **II** в других р-рителях. 356 *г* 46,9%-ного р-ра **II** и 5,2%-ного р-ра CH_3COOH в **IV**, содержащего 0,1% стабилизатора, пропускают через испаритель (100°) со скоростью 200 *мл/час* в ректификационную колонку работающую при 70 *мм* и 16—19°, куда дополнительно вводят 180—240 *мл/час* **IV**, получают 413 *г* р-ра **III** в **IV**, содержащего 24,5% **III** и 5,8% CH_3COOH, выход **III** 97%. **II** и **III** количественно определяются йодометрически. К 10 *г* 27,2%-ного р-ра **III** в **IV** при —5° добавляют 2 *г* **I**, при охлаждении до —78° выделяют 1,4 *г* **II**, т. пл. 21,5—22,5°. И. Котляревский

46638. Синтезы с енаминами. II. Удлинение цепи карбоновых кислот на шесть атомов углерода. Хюниг, Люкке, Бенцинг (Synthesen mit Enaminen. II. Kettenverlängerung von Carbonsäuren um 6 C-Atome. Hünig Siegfried, Lücke Eberhard, Benzing Erhard), Chem. Ber., 1958, 91, № 1, 129—133 (нем.)

Хлорангидриды RCOCl (**I**) превращаются в ε-ацилкапроновые к-ты $RCO(CH_2)_5COOH$ (**II**), а затем в к-ты $R(CH_2)COOH$ (**III**) по схеме: **I** + $CH_2(CH_2)_3CH{=}CN(CH_2)_6OCH_2CH_2$ (**IV**) → $CH_2(CH_2)_3C(COR)CN(CH_3)_2OCH_2CH_2$ → $RCOCH(CH_2)_4CO$ (**V**) → **II** → **III**. **II** восстанавливают в **III** с помощью NH_2NH_2 в диэтиленгликоле. К р-ру 1,1 моля **IV** и 1,2 моля $(C_2H_5)_3N$ в $CHCl_3$ прибавляют при 35° за 1 час 1 моль **I**. Через 12 час. кипятят с 20%-ной HCl 5 час., органич. слой промывают водой до pH водн. р-ра 6, водн. вытяжки извлекают $CHCl_3$, $CHCl_3$ отгоняют и получают **V**. К 0,039 моля **V**, $R = C_2H_5$, прибавляют при 100° горячий р-р 0,114 моля KOH в 4,6 *мл* воды и перемешивают 3 мин. смесь растворяют в воде и обеспечивают конц. HCl, затем промывают петр. эфиром и подкисляют конц. HCl; выход **II**, $R = C_2H_5$, 85%, т. пл. 41,5—42,5°; семикарбазон (СК), т. пл. 168—169,5°. Аналогично получены **II**, $R = C_{11}H_{23}$, 77%, т. пл. 81,5—83°; СК, т. пл. 108—109,5°. Из $C_5H_{11}COCl$ и **IV** с последующим гидролизом получено 57% **II**, $R = C_5H_{11}$, т. пл. 51—53°; СК, т. пл. 143,5—144,5°; из $C_{11}H_{23}COCl$ и **IV** получено 54% **II**, $R = C_{11}H_{23}$, т. пл. 79—82°; из $C_{17}H_{35}COCl$ и **IV** образуется 53% **II**, $R = C_{17}H_{35}$, т. пл. 93,5—95°; СК, т. пл. 98—100°; оксим, т. пл. 75,5—77,5°. 0,02 моля **II** кипятят 8 час. с 7,5 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и 0,02 моля KOH в 20 *мл* $O(CH_2CH_2OH)_2$, добавляют 0,1 моля KOH в 20 *мл* $O(CH_2CH_2OH)_2$, кипятят 15 час. и подкисляют. Получены **III** (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 91, т. кип. 134—139°/9 *мм*; C_5H_{11}, 77, 42—43; $C_{11}H_{23}$, 88, 67—69; $C_{17}H_{35}$, 82, 81—83. Для восстановления можно брать неочищ. **II** непосредственно после расщепления **V**. Выход **III** в этом случае ~65%, считая на **I** ($R = C_2H_5$). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 46672. Г. Кондратьева

46639. Получение метиловых эфиров жирных кислот метанолизом в присутствии мочевины. Ригамонти, Вачирка (La preparazione di esteri metilici di acidi grassi per metanolisi in presenza di urea. Rigamonti Rolando, Vacirca Amelia), Ann. chimica, 1957, 47, № 5, 549—556 (итал.)

Исследована р-ция метанолиза оливкового масла в присутствии мочевины, приводящая к образованию метиловых эфиров жирных к-т (МЭ) в виде комплекса с мочевиной и разложения комплекса водой. Показано, что при применении NaOH (1% от веса масла, 8 час., соотношение масло : CH_3OH : мочевина, 1 : 8 : 5), выход МЭ (содержание глицерина 6—7%) составляет 92—96% от веса масла. В аналогичных условиях тот же выход МЭ получают при применении KOH, CH_3ONa, K_2CO_3 в кол-ве 1,4, 1,35 и 6% от веса масла. Прибавление р-рителя (C_6H_6 или ацетона) позволяет вести р-цию в гомогенной фазе, улучшает выход и ускоряет метанолиз. Лучшие результаты получены при применении ацетона (масло : CH_3OH : ацетон, 1 : 1 : 8). Через 1 час выход МЭ 92,4%, содержание глицерина 0,77. Ацетоновый фильтрат, содержащий МЭ, не связанные в виде комплекса, можно вновь направить на переэтерификацию. Л. Иванова

46640. Исследование синтеза некоторых новых производных изовалериановой кислоты. Берджер, Гаджиу, Шёнбергер (Cercetări pentru sintetizarea unor noi derivaţi ai acidului izovalerianic. Berger T., Gagiu Fl., Schönberger Cl.), Farmacia (Romîn)., 1957, 5, № 3, 224—228 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Изо-$C_5H_{11}OH$ окисляют в *изо*-C_4H_9COOH с помощью $KMnO_4$ в щел. среде при 10—15°, выход 83%. $(CH_3)_2CHCHBrCOBr$ конденсируют с $NH_2COOC_2H_5$ в толуоле (1 : 1,2 моля), выход $(CH_3)_2CHCHBrCONHCOOC_2H_5$ (**I**) 80%, т. пл. 110—111°. 1 моль $(CH_3)_2CHCHBrCONHCONH_2$ и 1,1 моля KJ нагревают 30 мин. в смеси ацетона со спиртом, выливают в воду, получают $(CH_3)_2CHCHJCONHCONH_2$, т. пл. 179—180°. Также из 1 моля **I** и 1,2 моля KJ в спирте (4 часа) получают $(CH_3)_2CHCHJCONHCOOC_2H_5$. Г. Кондратьева

46641. Ацетиленкарбоновые кислоты. Сообщение VI. Ненасыщенные эфиры с основными заместителями. Шульте, Пачковский (Zur Kenntnis der Acetylencarbonsäuren. VI. Mitteilung. Basisch substituierte ungesättigte Ester. Schulte K. E., Paczkowski G.), Arch. Pharmazie, 1957, 290/62, № 10, 478—483 (нем.)

Для исследования аналгетич. активности по Манниху были синтезированы эфиры ω-диэтиламино- или ω-пиперидиноацетиленкарбоновых к-т (**I**) и продукты их частичного и полного гидрирования. 1 моль эфира ацетиленкарбоновой к-ты нагревают при 130—140° до 24 час. с 1—2 молями параформа и $(C_2H_5)_2NH$ или пиперидина и 0,03 моля ацетилида Cu, эфиром извлекают **I** (приведены **I**, выход в %, т. кип. в °/*мм*, $n^{20}D$): диэтиловый эфир *бис*-(4-диэтиламинобутин-2-ил-1)-малоновой к-ты, 27,1, 165—170/2, 1,4664; метиловый эфир 6-N-диэтиламиногексин-4-овой к-ты, 71,1, 149—150/30, 1,4578; метиловый эфир 1-диэтиламинооктадиин-2,7-

карбоновой-5 к-ты, 46,8, 122—124/3, 1,457; 1-диэтиламино-5,5-дикарбоэтоксинонин-2, 67,4, 158—163/3, 1,4545; 1-диэтиламино-5-карбометоксинонин-2, 52,8, 155—157/11, 1,457; 1-пиперидинил-5,5-дикарбоэтоксинонин-2, 54, 194—196/3, 1,470; 1-пиперидинил-5-карбометоксинонин-2, 52,9, 136—138/2, 1,4762; метиловый эфир 6-пиперидинилгексин-4-овой к-ты, 55,1, 153—155/10, 1,4821. При частичном и полном гидрировании I над $Pd/CaCO_3$, слегка отравленным Pb (см. Lindlar H., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446), и чистым получают (даны в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): диэтиловый эфир *бис*-(4-диэтиламинобутен-2-ил-1)-малоновой к-ты, 160—163/2, 1,4530; диэтиловый эфир *бис*-(4-диэтиламинобутил-1)-малоновой к-ты, 163—165/3, 1,4379; метиловый эфир 6-N-диэтиламиногексен-4-овой к-ты, 139—140/35, 1,4510; метиловый эфир 6-N-диэтиламиногексановой к-ты, 137—138/35, 1,4391; 1-диэтиламино-5-карбометоксиоктадиен-2,7, 138—140/10, 1,4628; 1-диэтиламино-5-карбометоксиоктан, 132—133/10, 1,4395; 1-диэтиламино-5,5-дикарбоэтоксинонен-2, 149—152/2, 1,4540; 1-диэтиламино-5,5-дикарбоэтоксинонан, 153—155/3, 1,445; 1-диэтиламино-5-карбометоксинонен-2, 142—145/10, 1,4541; 1-диэтиламино-5-карбометоксинонан, 142—145/10, 1,441; 1-пиперидинил-5,5-дикарбоэтоксинонен-2, 164—166/1, 1,4682; 1-пиперидинил-5,5-дикарбоэтоксинонан, 170—173/2, 1,460; 1-пиперидинил-5-карбометоксинонен-2, 165—168/10, 1,4710; 1-пиперидинил-5-карбометоксинонан, 165—168/10, 1,460; метиловый эфир 6-пиперидинилгексен-4-овой к-ты, 138—140/12, 1,4708; метиловый эфир 6-пиперидинилгексановой к-ты, 135—136/10, 1,460. Наибольшей активностью обладают основания Манниха, производные диэтилового эфира бутилпропаргилмалоновой к-ты (II) и бутилпропаргилуксусной к-ты (III). Из 0,97 моля Na-производного (0,95 *г-атома* Na, 700 *мл* спирта) диэтилового эфира бутилмалоновой к-ты и 0,92 моля пропаргилбромида в 120 *мл* спирта при 45° получают II, выход 78,2%, т. кип. 130—135°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,441. III получают из 0,25 моля II кипячением 2 часа с 0,66 моля KOH и 25 *мл* воды в 200 *мл* спирта, выход 57,2%, т. кип. 129—134/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4475; метиловый эфир, т. кип. 138—140°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,439. Для сравнения активности 20-часовым кипячением 10 *г* этилового эфира дипропаргилуксусной к-ты, 20 *г* диэтиламиноэтанола и 0,2 *г* C_2H_5ONa синтезирован β-диэтиламиноэтиловый эфир дипропаргилуксусной к-ты, выход 31,5%, т. кип. 110—111°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4683, который оказался неактивным. Сообщение V см. РЖХимБх, 1957, 19816.

И. Котляревский

46642. Этерификация карбоновых кислот диалкилфосфонатами. Гофман, Уэйсс (Esterification of carboxylic acids by dialkyl phosphonates. Hoffman Friedrich W., Weiss Herbert D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 17, 4759—4761 (англ.)

Взаимодействием алифатич. и ароматич. карбоновых к-т (I) с диалкилфосфонатами (фосфитами) (II) получены сложные эфиры с высоким выходом. Диметилфосфонат (т. кип. 60°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4015, d_{20} 1,195), ди-*н*-пропилфосфонат (т. кип. 50°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4150, d_{25} 1,0098), ди-*н*-бутилфосфонат (т. кип. 71°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4242, d_{25} 0,9829) и ди-*н*-гексилфосфонат (т. кип. 104—105°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4331, d_{25} 0,9442) получены по методу, описанному ранее (McCombie и др., J. Chem. Soc., 1945, 380, с выходами соответственно 82, 79, 73 и 69%. I нагревают с 0,5 или 1 *экв* II, полученный эфир либо отгоняют от реакционной смеси (метод А), либо отгоняют после разбавления водой и нейтр-ции с водяным паром (метод Б), либо извлекают эфиром (метод В). Первая алкильная группа в II реагирует в 2,5—3 раза быстрее второй. Получены эфиры (приведены к-та, кол-во молей II на моль COOH, т-ра и время р-ции в часах, метод выделения, выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$): метиловые эфиры: CH_3COOH (III), 0,5, 150, 3, А, 90, 55—58, 1,3595; III, 1, 150, 3, А, 100, —, —; пропионовая (IV), 0,5, 130, 10 мин., А, 98, 78—80, 1,3742; капроновая (V), 0,5, 176, 2/3, А, 71,5, 149—150, 1,4021; бензойная (VI), 1, 200, 2, В, 75, 193—196, 1,5146; салициловая (VII), 1, 200, 6, Б, 80, 98—100/200 *мм*, 1,5352; янтарная (VIII), 1, 195, 4, В, 79, 193,5—195,5, 1,4199 (20°); адипиновая (IX), 0,5, 197, 5, В, 68, 121—123//20 *мм*, 1,4292 (20°); фталевая 1, 220, 6, Б, 20,5, —, 1,5123; перфтормасляная (X), 1, 142, 0,5, А, 80, 81,5—82, —; этиловые эфиры: HCOOH, 0,5, 111, 7, А, 85, 54—55, 1,3583; III, 1, 153, 3,5, А, 95, 77—78, 1,3704; IV, 0,5, 143, 10 мин., А, 94, 97—99, 1,3879 (20°); *о*-толуиловая, 1, 204, 2,5, В, 88, 113/48 *мм*, 1,5023; VII, 0,5, 200, 6, Б, 79, 58/0,4 *мм*, 1,5253; VIII, 0,5, 160, 4, А, 92, 101—102/14 *мм*, 1,4200 (20°); IX, 1, 205, 6, А, 74, 75—76/5 *мм*, 1,4260; X, 0,5, 121, 0,5, А, 80, 95,5—96,5, 1,3006; пропиловые эфиры: III, 0,5, 160, 2, А, 93, 101—101,5 1,3835 (20°); IV, 1, 160, 5, В, 83, 58—59/100 *мм*, 1,3920; VI, 1, 200, 4, В, 88, 60/0,5 *мм*, 1,4952; VII, 1, 200, 4, В, 84,5, 75/0,5 *мм*, 1,5161; VIII, 1, 200, 8, В, 87, 99—101/0,5 *мм*, 1,4247; X, 1, 160, 2,5, В, 95,5, 103—104, —; бутиловые эфиры: III, 1, 150, 4, В, 95, 55/100 *мм*, 1,3929, IV, 1, 160, 4, В, 97, 144—145, 1,4000; V, 0,5, 165, 4, А, 95, 95—96/20 *мм*, —; VI, 1, 200, 4, В, 80, 81/1 *мм*, 1,4955; VII, 1, 200, 3, В, 88, 80/0,3 *мм*, 1,5099; VIII, 1, 200, 7, А, 86, 96/0,05 *мм*, 1,4290; X, 0,5, 142, 0,5, А, 74, 132,5—133,5, 1,3242; гексиловые эфиры: III, 1, 170, 3,5, В, 95,5, 57—59/5 *мм*, 1,4090; IV, 0,5, 160, 3, А, 84, 185—186, 1,4067; VI, 1, 200, 8,5, В, 85, 101/0,1 *мм*, 1,4559; IX, 1, 178, 6, В, 79, 182,5/4 *мм*, 1,4397, X, 0,5, 160, 5, А, 95, 169—170, 1,3486.

И. Котляревский

46643. О реакции галоидангидридов карбоновых кислот с алифатическими α-окисями. Ивин С. З., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 180—184

Взаимодействием $RCHCH_2O$ (I) с R′COX получены соответствующие $RCH(OCOR')CH_2X$ (II). Направление р-ции изучалось на примере присоединения CH_3COJ к I ($R = CH_3$) сопоставлением т-р плавления производного продукта р-ции с $(CH_3)_3N$ с соответствующим соединением известного строения. К 20 *г* CH_3COBr в 30 *мл* CCl_4 прибавляют по каплям 7,2 *г* I (R = H) при охлаждении, затем нагревают 20 мин. (40—50°), перегонкой в вакууме выделяют $CH_3COOCH_2CH_2Br$, выход 74%, т. кип. 160°/750 *мм*, $n^{23}D$ 1,457, d_4^{23} 1,502. Аналогично получены II [приведены, R, R′, X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nД*, d_4 (т-ра в °С): H, CH_2Br, Br, 43, 85/5, 1,526, 1,970 (16); CH_3, CH_3, J (III), 60, 64/7—8, 1,4900, 1,6762 (14); CH_3, C_2H_5, Br, 82, 68/12, 1,4500, 1,3253 (18); H, C_6H_5, Br, 41, 130/10, —, —; H, C_2H_5, Br, 83, 67/10, 1,454, 1,3820 (20); H, C_3H_7, Br, 77, 75/12, 1,4510, 1,3258 (19); CH_3, C_3H_7, Br, 60, 83/14, 1,438, 1,2568 (20); CH_3, C_6H_5, Br, 61, 140/12, —, 1,3504 (20); CH_2Cl, CH_2Br, Br, 60, 115/5, 1,5270, 1,901 (16); CH_2Cl, C_2H_5, Br, 69, 96/12, 1,4750, 1,4500 (20); CH_2Cl, CH_3, Br, 80, 93/15, 1,4818, 1,536 (25); CH_2Cl, CH_3J, 78, 110/15, 1,5240, 1,785 (16); CH_2Cl, C_6H_5, Br, 48, 157—162/10, —, 1,4602 (22). К 9,7 *г* III прибавляют при взбалтывании 2,5 *г* $(CH_3)_3N$ при —15°, через 4—6 час. при —15° и 78 час. при ~ 20° выделяют $CH_3OCOCH(CH_3)CH_2N^+(CH_3)_3J^-$, выход 66%, т. пл. 175°. Смешанная проба с ацетил-β-метилхолинйодидом депрессии не дала.

В. Тынянкина

46644. Исследование в области средних эфиров угольной кислоты. Кулибеков Микаил, Азэрб. кэнд тэсэррүфаты инст. эсэрлэри, Тр. Азерб. с.-х ин-та, 1957, 5, 163—172 (рез. азерб.)

Синтезированы $RR'_2COCOOC_2H_5$ (I) с помощью Mg-органич. метода с выходом 10—15%. Гидролиз I дает соответствующие спирты. К C_2H_5MgBr (из 8 *г* Mg и 36,5 *г* C_2H_5Br) приливают при размешивании и охлаждении 0,16 *г* $C_6H_5COOC_2H_5$, через 10 час. реак-

ционную смесь насыщают CO_2 48 час., через 12 час. добавляют по каплям при $\sim 20°$ 0,33 моля C_2H_5Br. Через 12 час. продукт разлагают водой, подкисленной HCl, при охлаждении, эфирный слой промывают 5%-ным р-ром соды и водой, упаривают, выделяют I ($R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$) (II), выход 15%, т. кип. 230—235°/720 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, d_{20}^{20} 1,0329. 2,5 *г* II, 50 *мл* воды и 2 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают 6—7 час., эфиром извлекают 1,5 *г* $C_6H_5C(C_2H_5)_2OH$, т. кип. 208—211°/726 *мм*, $n^{20}D$ 1,5145, d_{20}^{20} 0,9836. Аналогично получены I (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/726 *мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}, и для продукта гидролиза т. кип. в °C/720 *мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}): CH_3, *изо*-C_5H_{11}, 10,5, 193—195, 1,4330, 0,9009, 183—185°/726 *мм*, 1,4390 (12,3°), $d_4^{12,3}$ 0,8300; C_2H_5, CH_3, 12, 175—180, 1,4190, 0,9330, 92—95, 1,4092, 0,8100; C_5H_{11}, CH_3, 15, 183—186, 1,4250, 0,8991, 145—149, 1,4200, 0,8199. В. Тынянкина

46645. Теломеризация этилена с метиловым эфиром бромуксусной кислоты. Скиннер, Джонстон, Фишер (Telomerization of ethylene with methyl bromoacetate. Skinner W. A., Johnston J. D., Fisher Mary), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5790—5792 (англ.)

Главным продуктом теломеризации этилена с $BrCH_2COOCH_3$ (I) в оптимальных условиях являются метиловые эфиры γ-броммасляной к-ты (II) и ε-бромгексановой к-ты (III). При нагревании II переходит в γ-бутиролактон (IV). Р-р 270 *мл* I и 0,01 моля $(C_6H_5COO)_2$ (V) в 350 *мл* пентана перемешивают 2,25 часа с C_2H_4 (90—110°, 25—30 *ат*), получают 5,3 *кг* смеси II и III (содержание 62 и 32%) на 1 моль V. При 70—85°, 32—40 *ат* без р-рителя в продукте содержится 48% II и 44% III, общий выход 3,2 *кг* на 1 моль V. Нагревание II (170°, 2,5 часа) дает IV, выход 95%, $\lambda_{макс}$ 10,74 μ. От смеси 9,2 *г* продукта щел. гидролиза III, 50 *мл* конц. р-ра NH_4OH, 70 *мл* ксилола и 1 *г* мочевины отгоняют воду, кипятят 4 часа, спиртом извлекают 4,3 *г* ε-капролактама, т. пл. 68—69°. Кипячением 0,2 моля III с 0,23 моля KCN в 300 *мл* сухого спирта 16 час. получают 12,54 *г* метилового эфира ε-циангексановой к-ты, т. кип. 119—125°/3 *мм*; II, т. кип. 40°/1 *мм*, 78°/10 *мм*, 105°/40 *мм*, $n^{22}D$ 1,4582; III, т. кип. 72°/1 *мм*, 100°/5 *мм*, 112°/10 *мм*, $n^{22}D$ 1,4635. И. Котляревский

46646. 3,3-Дизамещенные тетроновые кислоты. Каннон, Джонс (3,3-disubstituted tetronic acids. Cannon W. N., Jones R. G.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 126—127 (англ.)

С целью испытания на гипнотич. и антиконвульсивную активность синтезированы $\overline{OCH_2COCRR'CO}$ (I) по схеме: $CH_3COCRR'COOC_2H_5$ (II) → $BrCH_2COCRR'COOC_2H_5$ (III) → $CH_3COOCH_2COCRR'COOC_2H_5$ (IV) → I. II получены по методу, описанному ранее (Frankland E. и др., Liebigs Ann. Chem., 1866, 138, 328), а III и IV по методу Конрада (см. Conrad M. и др., Ber., 1898, 31, 2726). 26 *г* IV ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$) нагревали 24 часа при 125° с 5 каплями H_2SO_4, перегонкой в вакууме выделяют I ($R = CH_3$, $R' = C_6H_5$). Получены в-ва (приведены R, R', выход II в %, его т. кип. в °C/*мм*, те же данные для III, IV и I): CH_3, CH_3, 65, 180—184/760, 1,4162, 73, 117—119/12, 1,4651, 80, 89/0,5, 1,4319, 85, 42—44/0,5, 1,4468; C_2H_5, C_2H_5, 79, 99—103/14, 1,4300, 77, 80/1, 1,4713, 63, 92/0,25, 1,4415, 79, 219/760, 1,4463, CH_3, *н*-C_4H_9, 82, 119—120/16, 1,4295, 79, 133/4, 1,4665, 55, 126/1,5, 1,4398, 75, 240—244/760, 1,4475; C_2H_5, *втор*-C_5H_{11}, 66, 107/5, 1,4418, 55, 131/4, 1,4671, 46, 153/5, 1,4500, 68, 255/760, 1,4655; CH_3, C_6H_5, —, —, —, 51, 165/4, 1,5306, 47, 171/5, 1,5002, 67, 292/760, 1,5341. В. Тынянкина

46647. Хлорацетилхлорид из кетена и хлора. Эриксон, Прилл (Chloroacetyl chloride from ketene and chlorine. Erickson Floyd B., Prill Erhard J.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 141—143 (англ.)

Взаимодействием Cl_2 и кетена в паровой фазе и в р-ре получен хлорацетилхлорид (I). Побочно образуется $Cl_2CHCOCl$ (II), затрудняющий выделение I вследствие близости их т-р кипения. Исследовали условия образования I и II в р-ре CH_3COCl, $C_6H_5NO_2$, CH_2Cl_2, $ClCH_2COCl$ и SO_2 в различных конц-иях. В безводн. эфире выход I 37%. В охлажд. р-ритель пропускают 1,5—3 часа кетен [получен пиролизом $(CH_3CO)_2O$] и Cl_2 при т-ре от —20 до —12°. При разгонке смеси на колонке выделены фракции: т. кип. до 103° (CH_3COCl); т. кип. 103—107° (смесь I и II); т. кип. > 107°. В разб. р-ре SO_2 и избытке Cl_2 получают 75% I; II не образуется. В. Тынянкина

46648. Реакция нитроацетамида с гипобромитом. Браунстейн (Reaction of nitroacetamide with hypobromite. Brownstein S. K.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 113—114 (англ.)

Нагреванием нитроацетамида в водн. р-ре NaOBr синтезирован Br_2CHNO_2. Исследовали р-цию в кислом, нейтр. и щел. р-рах при 20 и 100°. При подкислении реакционной смеси через 10 мин. после начала р-ции выделен промежуточный продукт $NO_2CHBrCONHBr$ (I). В р-р 6 *г* $NO_2CH_2COOC_2H_5$ в 50 *мл* безводн. эфира при охлаждении пропускают сухой NH_3, отфильтровывают 57% $[C_2H_5COOOCH{=}NO_2]^-NH_4^+$ (II), т. пл. 86—88° (из 95%-ного сп.). 3 *г* II в 45 *мл* безводн. спирта, насыщ. NH_3, нагревают 1,25 часа (100°), выделяют $[NH_2COCH{=}NO_2]^-NH_4^+$ (III), выход 70%, т. пл. 117—119° (разл.). IV с $FeCl_3$ дает красное окрашивание. Смесь 0,02 моля NaOH нагревают для удаления NH_3, затем прибавляют 0,04 моля NaOBr, нагревают 10 мин., получают I, выход 55%, т. пл. 113—114° (из $CHCl_3$). 5,2 *г* I кипятят 2 часа с 30 *мл* воды, отделяют органич. слой и перегонкой выделяют 61% Br_2CHNO_2, т. кип. 44—45°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5757. В. Тынянкина

46649. Нитрозирование и нитрование аминов и спиртов четырехокисью азота. Уайт, Фелдман (The nitrosation and nitration of amines and alcohols with nitrogen tetroxide. White Emil H., Feldman William R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5832—5833 (англ.)

1 *М* р-р N_2O_4 в CH_2Cl_2 медленно прибавляют к органич. реагенту, в зависимости от условий р-ции получают нитрозо- или нитросоединения. Получены (перечисляются исходный реагент, т-ра опыта в °C, р-ритель, нитрозосоединение, его выход в %, нитросоединение, его выход в %): $(C_2H_5)_2NH$ (I), 0, CH_2Cl_2, $(C_2H_5)_2NNO$ (II), 98, $(C_2H_5)_2NNO_2$ (III), 0; I, —80, CH_2Cl_2, II, 0, III, 97; I, —80, эфир, II, 39, III, 59; *н*-C_4H_9ONa (IV), 0, $CH_2Cl_2 + C_4H_9OH$ (V), C_4H_9ONO (VI), 99, $C_4H_9ONO_2$ (VII), 0; IV, —80, CH_2Cl_2 + V, VI, 6, VII, 89; $C_6H_5CH_2CH_2OH$, —80 (24 часа), CH_2Cl_2, $C_6H_5CH_2CH_2ONO$, 93, —, —; *н*-$C_6H_{13}NH_2$, —80, CH_2Cl_2, $C_6H_{13}NHNO_2$, 53, $C_6H_{13}ONO_2$, 6; $CH_3CON{-}CH_3Na^+$, —80, CCl_4, $CH_3CON(NO)CH_3$, 98, —, —. А. Волков

46650. О кротилбромиде. II. Кротилирование аминосоединений. Бертольд (Über Crotylbromid. II. Die Crotylierung von Aminoverbindungen. Berthold Rüdiger), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2743—2747 (нем.)

$CH_3CH{=}CHCH_2Br$ (I) с алифатич. аминами образует продукты замещения, включая четвертичные соли. К 150 *г* $C_4H_9NH_2$ в 3-кратном кол-ве эфира при охлаждении прибавляют 135 *г* I, упаривают, остаток нагревают 5 мин. с 50 *г* NaOH в 200 *мл* воды, извлекают эфиром кротилбутиламин, выход 24,4%, т. кип. 154—156°; дикротилбутиламин, выход 53,1%, т. кип. 96°/15 *мм*. Выходы сильно колеблются, очевидно, в связи с образованием четвертичной соли. Аналогично из I и NH_2NH_2 в CH_3OH при —10—0° получают кро-

тилгидразин, выход 25%, т. кип. 157°, с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (II) дает 1-кротил-3-метилпиразолон-5, т. пл. 107° (из CH_3OH). При р-ции в эфире образуется смесь ди-, три- и тетракротилгидразина. Из 1 моля $C_6H_5NHNH_2$ и 0,5 моля I синтезируют β-кротилфенилгидразин, выход 61%, т. кип. 146—147°/16 *мм*, который с II дает 1-фенил-2-кротил-3-метилпиразолон-5, т. пл. 144—145°. Из I и $(C_4H_9)_2NH$ получают кротолдибутиламин, выход ~60%, т. кип. 215—217°. 135 *г* I взбалтывают при т-ре < 25° с 0,5 *л* 25%-ного NH_4OH до исчезновения I, через 15—20 мин. отделяют образовавшиеся слои и извлекают эфиром, из водн. фазы отгоняют NH_3, остаток растворяют в разб. HCl, присоединяют остаток, полученный после упаривания дистиллята, подкисленного HCl, нагревают с 50 *г* NaOH в 200 *мл* воды и извлекают эфиром кротиламин (III), выход 14,1%, т. кип. 88°; дикротиламин (IV), выход 24%, т. кип. 156°; трикротиламин (V), выход 39,6%, т. кип. 103—105°/10 *мм*. При медленном прибавлении 1 моля I к спирт. р-ру NH_3 (т-ра ⩽0°) выход III повышается до 20 *г*. К насыщ. на холоду водн. р-ру 1 моля уротропина (VI) прибавляют 1 моль I, охлаждают и отделяют продукт присоединения (ПП) I к VI (1 : 1 моль), выход неочищ. 50—60%, т. пл. 128° (из воды). При разложении ПП HCl (к-той) не удается получить III с удовлетворительным выходом. Суспензию 81 *г* KCNO и 135 *г* I в 500 *мл* CH_3OH оставляют на 12 час., отгоняют CH_3OH на колонке (т-ра ⩽ 65°), эфиром извлекают кротилизоцианат, выход 16,5%, т. кип. 93°, и метиловый эфир кротилаллофановой к-ты (VII), выход 31%, т. пл. 86,5° (из водн. CH_3OH). 3 *г* VII и 1 *г* NaOH растворяют в 30 *мл* воды, нагревают (20 мин., ~100°), и получают кротилмочевину (VII), выход 81% (неочищ.), т. пл. 102—103° (из воды или C_6H_6). 3 *г* хлоргидрата III повторно упаривают досуха с 2 *г* KCNO; выход VIII 84%. 2—3 моля безводн. мочевины и 1 моль I нагревают (1 час, 100°), полученный неочищ. бромгидрат (IX) прибавляют к теплому р-ру 50 *г* NaOH в 100 *мл* воды; выход VIII 63%. 1 моль IX нагревают 30 мин. с 6 молями NaOH и 100 *мл* воды, отгоняют до 250°, дистиллят извлекают эфиром, перегонкой получают III, IV и V, выход 53, ~20 и ~10%. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 25064. Г. Браз

46651. **Химия винилацетилена. Сообщение VI. Присоединение вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам. Вартанян С. А., Баданян Ш. О.,** Айкакан ССР Гитутюннери Академиаи тегекагир. Кимиакан гитутюннери сериа, Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 5, 347—352 (рез. арм.)

Присоединением R_2NH к $R'R''C(OH)C{\equiv}CCH{=}CH_2$ (I) синтезированы $R'R''C(OH)CH_2C{\equiv}CCH_2NR_2$ (II). Смесь I и 25%-ного водн. р-ра R_2NH нагревали в запаянной ампуле 20—40 час. (100°), избыток амина удаляли в вакууме при 45°, р-р подкисляли HCl-к-той, эфиром извлекали II (приведены R, R′, R″, кол-во I в *г*, амина в *мл*, время р-ции в часах, выход II в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. пикрата в °C): CH_3, CH_3, H, 33, 200, 30, 68, 85/2, 1,4848, 0,9091, 103—104; C_2H_5, CH_3, H, 9,4, 48, 26, 25,5, 98/2, 1,4834, 0,9096, —; $R_2 = (CH_2)_5$, CH_3, CH_3, 16,5, 40, 20, 51,6, 128/6, 1,5031, 0,9568, 97; CH_3 CH_3, C_2H_5, 49,6, 110, 24, 31, 103/2, 1,4805, 0,9091, —; C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 16,9, 110, 40, 11, 112/2, 1,4818, 0,9064, —; CH_3, $R'R'' = CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH_2$, 27, 110, 40, 67, 177/12, 1,4971, —, —; C_2H_5, $R'R'' = CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH_2$, 24, 170, 38, 41,5, 172/3, 1,4963, —, —; $R_2 = (CH_2)_5$, $R'R'' = CH_2CH_2OC(CH_3)_2CH_2$, 18, 28, 30, 41,5, 156/2, 1,5124, —, —; CH_3, $R'R'' = (CH_2)_5$, 30, 110, 40, 41, 118—119/2, 1,5078, 0,9686, —; $R_2 = (CH_2)_5$, $R'R'' = (CH_2)_5$, 15, 30, 27, 43,4, 142/2,5, 1,5246, —, —; CH_3, $R'R'' = (CH_2)_4$, 13,6, 30, 34, 60,7, 94/3, 1,5010, 0,9631, 125; $R_2 = (CH_2)_5$, $R'R'' = (CH_2)_4$, 13,6, 32, 27, 51,1, 146/2,5, 1,5210, 0,9944, —; CH_3, H, C_3H_7, 27,8, 35, 24, 28,5, 121/10, 1,4794, 0,9020 —; $R_2 = (CH_2)_5$, H, *изо*-C_3H_7, 19, 40, 24, 18,7, 121/1,5, 1,5010, 0,9576, —; CH_3, C_6H_5, C_6H_5, 5, 50, 24, 89,8, т. пл. 134°, —, —, —. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 17805. Г. Крупина

46652. **Расщепление триалкиламинов хлорформиатами. Кемпбелл** (Cleavage of trialkylamines by chloroformates. Campbell J. Allan), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1259—1260 (англ.)

Показано, что, в отличие от р-ции с C_5H_5N и хинолином (РЖХим, 1955, 37204), хлорформиаты ROCOCl расщепляют триалкиламины $R'R''R'''N$ с образованием диалкилкарбаматов $ROCONR'R''$ (I) и $R'''Cl$. При действии C_2H_5OCOCl на $(C_2H_5)_3N$ наблюдаются оба направления р-ции, и, кроме $C_2H_5OCON(C_2H_5)_2$, образуются также C_2H_5Cl и CO_2, но во всех случаях р-ции стигмастерилхлорформиата (II) с аминами были получены только карбаматы I, где R — стигмастерил (Ia). 5 *г* II в 100 *мл* C_6H_6 и 3 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ нагревают до 50° и оставляют на 3 часа при 20°; промытую 0,5 н. HCl смесь сушат, упаривают досуха и извлекают CH_2Cl_2 2,55 *г* Ia, $R' = R'' = C_2H_5$, т. пл. 146—148,5°, $[\alpha]D$ —38° (хлф.). Выход Ia, $R' = R'' = C_2H_5$, из II и $(C_2H_5)_3N$ (2 часа кипячения) 80%. Из 1 *г* II и N-этилпиперидина или N-метилпиперидина (24 часа кипячения в C_6H_6) получено 0,65 *г* Ia, $R'R'' = (CH_2)_5$, т. пл. 137—140° (из *изо*-C_2H_7OH), $[\alpha]D$ —33° (хлф.). Г. К.

46653. **Синтез D,L-β-аминомасляной кислоты и ее N-алкилпроизводных. Цилька, Ривлин** (Syntheses of DL-β-aminobutyric acid and its N-alkyl derivatives. Zilkha Albert, Rivlin Joseph), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 94—96 (англ.)

Прямым присоединением первичных алифатич. аминов к кротоновой к-те (I) под влиянием основных р-рителей, как пиридин или α-пиколин, синтезированы $CH_3CH(NHR)CH_2COOH$ (II). Каталитич. гидрогенолизом II получена D,L-β-аминомасляная к-та (III). Амиды II образуются по схеме: II ($R = CH_2C_6H_5$) + $COCl_2$ → $CH_3CH(NHCH_2C_6H_5)CH_2COOCOCl$ $\xrightarrow{NH_3}$ $CH_3CH(NHCH_2C_6H_5)CH_2CONH_2$ (IV). Аналогично синтезированы и пептиды. К р-ру 0,5 моля I в 150 *мл* пиридина добавляют 0,5 моля $C_6H_5CH_2NH_2$, нагревают 1,5 часа при 120—130°, выделяют II ($R = CH_2C_6H_5$), выход 86%, т. пл. 189° (из водн. ацетона). 8 *г* II ($R = CH_2C_6H_5$) в лед. CH_3COOH и 0,3 *г* 30%-ного $PdCl_2/C$ насыщают H_2 при пониженном давлении 6 час. при 50—60°, обычной обработкой выделяют III, выход 95%, т. пл. 194—195° (из сп.-ацетона). Суспензию 6 *г* II ($R = CH_2C_6H_5$) в 100 *мл* безводн. диоксана кипятят над $CaCl_2$, через р-р при размешивании пропускают 40 мин. $COCl_2$ при 60°, упаривают в вакууме при 40°, остаток растворяют в 50 *мл* диоксана и пропускают H_2 15 мин. при охлаждении, через 12 час. фильтрат упаривают, выделяют 70% IV, т. пл. 55—56° (из этилацетата = петр. эф.). IV растворим в воде, спирте, ацетоне. В. Тынянкина

46654. **Некоторые малеимиды, аминомалеиновые кислоты и фталимиды. Баракат, Шехаб, эль-Садр** (Some maleimides, maleamic acids, and phthalimides. Barakat M. Z., Shehab S. K., El-Sadr M. M.), J. Chem. Soc., 1957, Sept., 4133—4135 (англ.)

Конденсацией малеиновой к-ты (I) с первичными ароматич. аминами в присутствии P_2O_5 или ZnO в кипящем диоксане получают с выходом 40—50% соответствующие арилимиды I. Горячим 5%-ным NaOH или холодным 10%-ным KOH они гидролизуются в аминомалеиновые к-ты. При нагреве последних с P_2O_5 в кипящем диоксане или сплавлении при 212° р-ция идет в обратную сторону. В отличие от сукцинимидов и фталимидов арилимиды I дают с 10%-ным KOH (в спирт. р-ре) красное окрашивание. 1,16 *г* I, 0,93 *г* $C_6H_5NH_2$ и 3 *г* P_2O_5 в 25 *мл* диоксана кипятят

2 часа, получают 0,87 *г* N-фенилимида малеиновой к-ты (II), т. пл. 90—91° (из воды). 1 *г* **II** и 20 *мл* 5%-ного водн. р-ра NaOH кипятят 5 мин., охлаждают и подкисляют разб. HCl (к-той, получают моноанилид малеиновой к-ты (III), 0,8 *г*, т. пл. 206—208° (разл.). Аналогично получают имиды **I**; N-*n*-карбоксифенил-, т. пл. 234°, N-*o*-метоксифенил-, т. пл. 139° (из воды), N-*n*-ацетилфенил-, т. пл. 196° (из воды), N-*n*-ацетамидофенил-, т. пл. 217—218 (разл.; из воды), N-2-нафтил- (IV), т. пл. 169° (из водн. сп.). 1 *г* **II** растворяют в 10 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH (ярко-красная окраска, исчезающая через 1 час), р-р подкисляют, выпадает III. Она получается также при взаимодействии на холоду в $CHCl_3$ эквимолекулярных кол-в $C_6H_5NH_2$ и **I**. 20 *мл* 12%-ного р-ра HCl (к-ты) и 1 *г* **II** кипятят 20 мин., в реакционной смеси обнаруживают $C_6H_5NH_2$ и фумаровую к-ту. При кипячении в течение 30 мин. III переходит в II. Р-р 1 *г* **IV** в 10 *мл* 10%-ного спирт. KOH через 1 час (20°) подкисляют, получают моно-2-нафтиламид малеиновой к-ты, т. пл. 203°. 1,16 *г* **I**, 1,98 *г* 2,4-динитрофенилгидразина и 50 *мл* диоксана кипятят, получают 0,5 *г* динитрофенилмалеилгидразина, т. пл. 226° (разл.; из CH_3COOH). Взаимодействием эквимолекулярных кол-в р-ра малеинового ангидрида в $CHCl_3$ и соответствующих аминов в конц. CH_3COOH получают N-замещ. аминомалеиновые к-ты. Ниже приводятся названия исходных аминов и т-р плавления полученных из них к-т: сульфадиазин, 218—220° (разл.; из CH_3COOH); сульфацетамид, 210—212° (разл.; из сп.); сульфамеразин, 222—224° (разл.; из CH_3COOH); сульфаметазин, 209° (разл.; из сп.); *n*-аминофенол, 218—220° (разл.; из CH_3COOH-хлф.); *n*-броманилин, 202—204° (разл.; из CH_3COOH); метионин, 158—160° (разл. из CH_3COOH-$CHCl_3$), 1,66 *г* фталевой к-ты и 0,93 *г* $C_6H_5NH_2$ кипятят 15 мин. (180°), получают 2,1 *г* N-фенилфталимида. Аналогично получают N-*n*-толилфталимид, N′-фенил- и N′-2,4-динитрофенил-N,N-фталоилгидразин, выход 70%, 1 *г* N′-фенилфталоилгидразина кипятят с 60 *мл* CH_3COOH, пропуская через р-р окислы азота, получают 0,65 *г* N,N-фталоил-N′-2,4,6-тринитрофенилгидразина, т. пл. 298—300° (разл.). См. РЖХим, 1956, 28966. Б. Мерков

46655. Синтез комплексных соединений аминотриуксусной кислоты. Вэн Юань-кай, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 7, 315—316 (кит.)

Действием NH_3 на хлоруксусную к-ту получена NH_4-соль аминоуксусной к-ты, которую без выделения обрабатывают KCN и HCHO в щел. р-ре, удаляют NH_3 в вакууме, доводят pH р-ра до 1,2 (разб. H_2SO_4). Выход аминотриуксусной к-ты 73—78%, т. разл. 244° (из воды)

Чэнь Чан-бай

46656. Изучение перегруппировки циклоалкилов. II. Перегруппировка алкилазидов. Юкава, Танака (Yukawa Yasuhide, Tanaka Kenjiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 7, 1049—1052 (японск.)

С целью изучения поведения циклоалкилов при р-циях перегруппировки изучено разложение азидов $(CH_3)(C_6H_5)(R)CN_3$, где R = CH_3 (I), R = C_2H_5 (II), R = *изо*-C_3H_7 (III) и R-циклогексил (IV), в имины: $(C_6H_5)(CH_3)C{=}NR$ и $(CH_3)(R)C{=}NC_6H_5$, дальнейший гидролиз которых водой дает $C_6H_5COCH_3$ (**V**) и RNH_2 или CH_3COR и $C_6H_5NH_2$ (**VI**). Нестойкие азиды получались действием HN_3 (выделена из NaN_3 добавлением конц. H_2SO_4) в $CHCl_3$ на соответствующие карбинолы при 25° и без выделения разлагались при ∼20°, из полученной смеси продуктов кетоны выделялись в виде 2,4-динитрофенилгидразонов, а амины — в виде хлоргидратов. В случае I и II получены только ацетон и метилэтилкетон, а также VI; в случае III — изопропилметилкетон, V и изопропилфенилкетон, соотношение **VI** : алифатич. амины составило 57 : 43; в случае **IV** получены циклогексилметилкетон и **V**, соотношение **VI** : алифатич. амины составило 58 : 42. Дегидратация **IV** нагреванием с $(COOH)_2$ (English J., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1654) дала $C_{14}H_{18}$, т. кип. 101—102°/3 *мм*, $n^{21}D$ 1,5381, судя по ИК- спектру $CH_2{=}C(C_6H_5)C_6H_{11}$-(цикло) с небольшой примесью $CH_3C(C_6H_5){=}C_6H_{10}$. Присоединение N_3H к $C_{14}H_{18}$ и разложение образующегося азида дали те же результаты, что и разложение IV.

Л. Яновская

46657. Производные нитрометиламинов. I. Нитрометилизоцианаты. Унгнаде, Киссингер (Derivatives of nitromethylamines. I. Nitromethyl isocyanates. Ungnade Herbert E., Kissinger L. W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1662—1665 (англ.)

α-Нитроалкилизоцианаты общей ф-лы $CRR'NO_2N{=}C{=}O$ (I) получены нагреванием соответствующих α-нитроалкилазидов, полученных по Курциусу из эфиров α-нитрокислот через гидразиды. Смесь по 0,032 моля гидразингидрата (II) и этилнитроацетата в 20 *мл* спирта оставляют на 15 час. при 5°, выход гидразиновой соли этилнитроацетата (**III**) 81%, т. пл. 104—105° (разл.; из сп.). При стоянии (3,5 часа, 25°) по 0,01 моля **III** и **II** в 10 *мл* воды и упаривании получают 60% гидразиновой соли гидразида нитроуксусной к-ты (**IV**), т. пл. 117—118° (разл.; из сп.; кристаллизуется с 0,5 C_2H_5OH). **IV** получен из метилнитроацетата ($n^{25}D$ 1,4238), причем в CH_3OH получен соответствующий IV метанолсольват, т. пл. 131—132° (разл.). Обработка суспензии 0,0087 моля **IV** в 25 *мл* спирта HCl-газом приводит к хлоргидрату нитроацетгидразида (**V**), выход 66%, т. пл. 124° (разл.; из ацетонитрила). Р-р 0,005 моля $NaNO_2$ в 7,5 *мл* воды при 0° вводят в смесь 5 *мл* $CHCl_3$, 0,005 моля **V**, 0,5 *мл* конц. HCl-к-ты и 12,5 *мл* воды, полученный нитроацетазид при кипячении (5 час.) переходит в **I** (R = R′ = H). Подобно III из **II** и этилового эфира α-нитропропионовой к-ты (т. кип. 75°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4190) получают 33% гидразиновой соли, т. пл. 131—133° (из сп.), которую нагреванием с **II** (100°, 20 мин.) переводят в гидразиновую соль α-нитропропионгидразида (**VI**), выход 95%, т. пл. 139—140° (из сп.). **VI** насыщают HCl-газом в CH_3OH при 0°, фильтрат упаривают, выход хлоргидрата α-нитропропионгидразида (**VII**) 91%, т. пл. 120—121° (из CH_3CN). **VII** аналогично **V** переведен в азид и затем в **I** (R = H, R′ = CH_3), выход 45%, т. кип. 69°/32 *мм*, $n^{25}D$ 1,4317. Р-цией 0,3 моля этилового эфира α-изоброммасляной к-ты, 0,6 моля $NaNO_2$ и 40 *г* мочевины при 20° в 0,5 *л* диметилформамида получают 68% этилового эфира α-нитроизомасляной к-ты (**VIII**), т. кип. 87°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4179. Смесь 0,1 моля **II** (64%-ный водн. р-р) и 0,1 моля **VIII** в 20 *мл* CH_3OH через 168 час. (5°) упаривают при 50 *мм*, получают 51% α-нитроизобутиргидразида (**IX**), т. пл. 96,5—97,5° (из бзл.). Р-р 0,01 моля $NaNO_2$ в 15 *мл* воды добавляют при 0° к смеси 0,01 моля **IX** в 25 *мл* воды, 2 *мл* конц. HCl и 10 *мл* $CHCl_3$, после 0,5-часового перемешивания получают соответствующий азид, который при 12,5-часовом кипячении в р-ре CCl_4 переходит в **I** (R = R′ = CH_3). Приведены ИК-спектры **I**, **V**, **VIII**, **IX** и азидов.

И. Котляревский

46658. О реакции алкиленсульфидов с галоидангидридами карбоновых кислот. Ивин С. З., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 177—180

Взаимодействием $RCHCH_2S$ (I) с R′COX, где X — галоид, получены $RCHXCH_2SCOR'$ (II). Р-ция с R′COCl протекает медленней, чем с R′COBr и особенно R′COJ. Чем больше R′, тем медленней идет р-ция и меньше выход II. Направление р-ции определяли сопоставлением т-ры плавления производного II с соответствующим соединением известного строения. К кипящему I прибавляют по каплям R′COX, а при X = Br или J,

добавляют р-р R'COX в CCl_4 и нагревают при 60° в первом случае 1,5 часа, во втором 20 мин., выделяют II [приведены R, R', X, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, *nD* (т-ра в °C), d_4 (т-ра в °C)]: H, CCl_3, Cl, 75, 88—89/3, 1,5351 (17), 1,5492 (17); CH_3, CH_2Cl, Cl, 67, 85/2,5, 1,5201 (18), 1,3125 (18); CH_3, $CHCl_2$, Cl, 63, 90/2, 1,4995 (18), 1,3651 (18); CH_3, CCl_3, Cl, 67, 95/2, 1,5048 (18), 1,4345 (18); H, CH_3, Br, 70, 78/10, 1,5220 (19), 1,5330 (19); H, CH_2Br, Br, 64,5, 117/5, —, 1,928 (21); H, C_2H_5, Br, 90, 97/16, 1,5220 (17), 1,4285 (17); H, C_3H_7, Br, 76, 102/13, 1,500 (20), 1,3294 (20); H, C_6H_5, Br, 54,6, 153/13, —, 1,4850 (19); CH_3, CH_3, Br, 85, 58/3, 1,5110 (10), 1,4220 (10); CH_3, CH_3, J (III), 70,5, 85/8, 1,5030 (22), 1,5465 (22); CH_3, CH_2Br, Br, 48,8, 124/7, —, 1,7560 (20); CH_3, C_2H_5, Br, 72,5, 100/15, 1,5010 (20), 1,3425 (20); CH_3, C_3H_7, Br, 71, 110/14, 1,4920 (18), 1,2745 (18); CH_3, C_6H_5, Br, 43, 158/15, —, 1,3850 (20). К р-ру 14 *г* III в 25 *мл* сухого эфира при —10° прибавляют 3 *г* $(CH_3)_3N$, оставляют 5—6 час. на холоду, через 72 часа (~20°) выделяют $CH_3COSC_3H_6$-$N^+(CH_3)_3J^-$, выход 50,6%, т. пл. 234° (из C_4H_9OH).

В. Тынянкина

46659. **Инициированная свободными радикалами реакция ацетилена с тиолами и окисью углерода.** Сауэр (Free radical-initiated reactions of acetylene with thiols and carbon monoxide. Sauer J. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5314—5315 (англ.)

При взаимодействии алкил- или арилтиола, ацетилена (I) и CO в присутствии свободно-радикального инициатора получены 3-алкил- или арилтиопропеналя (RSCH=CHCHO). Отсутствие CO приводит к образованию 1,2-дисульфидов ($RSCH_2CH_2SR$). В смесь 12 *г* 1-бутантиола (II) и 0,3 *г* перекиси-ди-*трет*-бутила (III) вводят 5 *г* I при —70° и 6,8—13,6 *ат* и затем 2,8 часа подают CO при 2450—2950 *ат* и 122—125°, получают 17% 3-(*н*-бутилтио)-2-пропеналя (IV), т. кип. 120°/19 *мм*, $n^{25}D$ 1,5451; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 114° (из сп.-ацетона), и 32% 1,2-бис-(*н*-бутилтио)-этана (V). IV получен также с выходом 26% смешением 16 *г* пропиолового альдегида с р-ром 1 *мл* триэтиламина в 27 *г* II при —80°. Также получают: из 124 *г* бензилтиола (VI), 2,5 *г* 1,1'-азодициклогексанкарбонитрила (VII) и 26 *г* I (98—100°, 16,7 часа, CO при 960—1000 *ат*) 0,5% 3-(бензилтио)-2-пропеналя, т. кип. 107—112°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,6167; ДНФГ, т. пл. 158—160° (из ацетона), и 79,4% 1,2-*бис*-(бензилтио)-этана (VIII); из 3 опытов по 55 *г* тиофенола, 1 *г* VII и 26 *г* I (100°, 16 час., 920—960 *ат*) выделяют 1,5 *г* 3-(фенилтио)-2-пропеналя, т. кип. 157—158°/18 *мм*; ДНФГ, т. пл. 193—194° (из толуола), и 46 *г* 1,2-*бис*-(фенилтио)-этана, т. кип. 155°/2 *мм*. Из смеси 100 *г* II и 3 *мл* III (6,5 часа, 125—135°, I при 11—16 *ат*) получают 63% V, т. кип. 121—124°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4947. При кипячении 1 час 2 *г* V с 20 *мл* 30%-ной H_2O_2 получают дисульфон (ДС), т. пл. 177—178° (из CH_3OH). Из 100 *г* VI, 1,5 *г* VII, (100—112°, 5,2 часа, I при 13—15 *ат*) получают 94% VIII, т. кип. 175—183°/2 *мм*, т. пл. 38°; ДС, т. субл. > 300° (из CH_3COOH). При нагревании (100—130°) смеси 42 *г* этантиола, 26 *г* I, 2,5 *мл* III и CO при 80—90 *ат* получают 50% 1,2-*бис*-(этилтио)-этана, т. кип. 112—114°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,5094; ДС, т. пл. 131—132°. Даны ИК- и УФ-спектры IV и приведен механизм р-ции.

А. Занина

46660. **Химия ацетиленовых эфиров. XXVI. Этиловый эфир ортотиоуксусной кислоты и 1,1-бисэтилтиоэтилен (диэтилмеркапталь кетена).** Волгер, Аренс (Chemistry of acetylenic ethers. XXVI. Ethyl orthothioacetate and 1,1-*bis*-ethylthioethene (ketene diethyl mercaptal). Volger H. C., Arens J. F.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 9-10, 847—859 (англ.)

Авторы показали, что при р-ции этилтиоацетилена (I) и C_2H_5SNa образовался *цис*-1,2-бисэтилтиоэтилен (II), а из I и C_2H_5ONa 1-этилтио-2-этоксиэтилен (III). Для выяснения механизма р-ции синтезированы 1,1-бисэтилтиоэтилен (IV) и этиловый эфир ортотиоуксусной к-ты (V). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,1 *г-атома* Na и 60 *мл* абс. спирта) прибавлено в N_2 0,08 моля C_2H_5SH (VI), смесь кипятили 1 час, добавили 0,05 моля I и 100 *мг* $(C_6H_5)_2NH$ и кипятили еще 16 час., получен II, выход 60%, т. кип. 108—109,5°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5499. При гидролизе смесью спирта и H_2SO_4 в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина II дал 2,4-динитрофенилгидразон этилтиоацетальдегида (VII), выход 82%, т. пл. 123—125°. В тех же условиях из I и C_2H_5ONa образовался III, выход 74%, т. кип. 68—71°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4847, который также превращен в VII, выход 68%. В смесь 0,067 моля диметилацеталя бромацетальдегида, 0,2 моля VI и 2 *г* воды при охлаждении пропущен 1 *г* HCl (газа) и через 48 час. (20°) выделен диэтилмеркапталь этилтиоацетальдегида (VIII), выход 45%, т. кип. 120—125°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5420. При кипячении (4 часа смеси 0,05 моля II, 0,07 моля VI и 10 капель конц. H_2SO_4 образовалось 60% VIII. Смесь 0,12 моля VIII и р-ра *трет*-C_4H_9OK (из 0,21 *г-атома* K и 150 *мл трет*-C_4H_9OH) кипятили 5 час.; получено 51% IV, т. кип. 112—116°/40 *мм*, 88—92°/18 *мм*, 79—80,5°/13 *мм*, 78—78,5°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5307, 9% II и 3% V, т. кип. 133—136°/15 *мм*, 128—130°/14 *мм*, 107—108°/4 *мм*, 103,5—105°/2 *мм*, 96—96,5°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5390. При гидролизе IV кипячением (4 часа) в диоксане с 2 н. HCl образовались VI, $CH_3COSC_2H_5$ (IX) и CH_3COOH, идентифицированная в виде S-бензилтиурониевой соли. К смеси 1,36 моля VI и 0,63 моля $ZnCl_2$ при охлаждении прибавлено по каплям 0,25 моля CH_3COCl и через 4 дня (20°) р-р вылит на 300 *г* льда, получено 56% IV, 4% V и немного IX. При применении 0,33 моля CH_3COCl образовалось 6% IV, 48% V и 22% IX. Аналогично, из 0,8 моля VI, 0,63 моля $ZnCl_2$ и 0,25 моля IX получено 8,8% IV и 20% V. К смеси 0,04 моля IV и 0,16 моля VI прибавлено 0,08 моля $ZnCl_2$; через 2 дня выливают на лед, выделено 67,5% V. Из сухой колбы, в которой ранее находилась (3 часа, 20°) конц. HCl, перегоняли V при 15 *мм* и при т-ре бани 130—140°; получено 82% IV и 52% VI. Из 0,024 моля V и 18 *г* $C_6H_5NH_2$ (11 час., 190°) образовался N,N'-дифенилацетамидин (X), выход 92%, т. пл. 130—131° (из сп.). Аналогично, IV и VIII дали с $C_6H_5NH_2$ соответственно 70 и 4% X. При гидролизе VIII в тех же условиях, как и II, получено 32,5% IX и 25% *бис*-2,4-динитрофенилгидразона глиоксаля (XI), т. пл. 296—298° [из сп.-$HCON(CH_3)_2$]. В таких же условиях из V не образовалось ни IX, ни XI. Р-р 0,062 моля IV и 0,071 моля C_2H_5SNa в 100 *мл* спирта кипятили 20 час. в N_2; после отгонки 60 *мл* спирта и обработки 10%-ным р-ром NH_4Cl выделено ~0,7 *г* V и ~0,9 *г* VIII. Приведены данные ИК-спектров II, IV, V и VIII. Сообщение XXV см. РЖХим, 1958, 14350.

А. Берлин

46661. **Реакции переэтерификации сложных тиоловых эфиров с длинными цепями.** Сасин, Шеффер, Сасин (Ester interchange reactions of long chain thiol esters. Sasin George S., Schaeffer Paul R., Sasin Richard), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1183—1184 (англ.)

Исследована р-ция переэтерификации сложных тиоловых эфиров (ТЭ): этилтиолаурата, -миристата, -пальмитата, -стеарата (I) и изобутилтиостеарата, протекающая при взаимодействии ТЭ с RSH или ROH в присутствии CH_3ONa. Менее летучий RSH вытесняет C_2H_5SH (II); взаимодействие с ROH протекает медленнее, чем с RSH; последние не переэтерифицируют метилстеарат (III). Хлорангидрид стеариновой к-ты (из 0,1 моля стеариновой к-ты и PCl_3, 100°, 1 час) прибавляют к 0,2 моля II, через 12 час. (~20°) и 6 час. (~100°) растворяют в CH_3COCH_3, нейтрализуют NaOH, из фильтрата при 0° осаждают I, выход 61%, т. пл. 38° (из сп. + CH_3COCH_3). К 0,01 моля ТЭ прибавляют

0,011 моля RSH (R — алкил или арил) или фенола, 20 *мл* пиридина и 0,05 *г* CH_3ONa, через 2 часа (100°) упаривают, остаток растворяют в эфире, перегоняют [перечислены продукты р-ции, выход в %, т. пл. в °С (из CH_3COCH_3 или сп. + CH_3COCH_3)]: β-нафтилтиолаурат, 53, 29,5—30; *н*-гептилтиолаурат, 61, 24; *н*-октилтиолаурат, 63, 21,5; бензилтиолаурат, 51, 35—36; β-нафтилтиомиристат, 52, 38,5—39; *н*-гептилтиомиристат, 64, 32; *н*-октилтиомиристат, 62, 31; бензилтиомиристат, 67, 45—46; β-нафтилтиопальмитат, 60, 47—47,5; *н*-гептилтиопальмитат, 63, 39—39,5; *н*-октилтиопальмитат, 70, 37,5; бензилтиопальмитат, 55, 52; β-нафтилтиостеарат, 60, 56; *н*-гептилтиостеарат, 70, 44—44,5; *н*-октилтиостеарат, 65, 43,5—44; бензилтиостеарат, 63, 59,5—60; фенилстеарат, 68, 52. К 0,01 моля I и 0,05 *г* CH_3ONa прибавляют 50 *мл* ROH и нагревают при 100°, если $R = CH_3$ 3 часа, $R = C_2H_5$ 24 часа, $R = н\text{-}C_4H_9$ или $н\text{-}C_8H_{17}$ 48 час. Избыток ROH отгоняют (вакуум), остаток растворяют в эфире, выделяют стеараты (перечислены продукт р-ции, выход в %): III, 70; этилстеарат, 76; *н*-бутилстеарат, 67; *н*-октилстеарат, 58.

Е. Караулова

46662. Синтез этиленсульфоната натрия из этилена. Бреслоу, Хоф (The synthesis of sodium ethylenesulfonate from ethylene. Breslow David S., Hough Robert R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 18, 5000—5002 (англ.)

Разработан синтез этиленсульфоната Na (I) из этилена (II), обладающий рядом преимуществ по сравнению с синтезом I из спирта (см. РЖХим, 1956, 3780). При взаимодействии SO_3 с II в паровой фазе образуется карбилсульфат (III); обработка III щелочью дает I; I также получают из SO_3, II и NaOH без выделения III. Теплота сгорания III 1240 *кал/г*, теплота образования III из II и SO_3 158 *ккал/моль*. В реакционную зону с т-рой 150—165° за 5 час. вводят ~934 *г* SO_3 (в парах), одновременно пропускают II со скоростью 650 *мл/мин*, получают III, выход (неочищ.) 96,5%, т. пл. 107,5—109° (из дихлорэтана). К 15,7 моля NaOH в 4 *л* воды при 60° прибавляют 4,9 моля III, через 2 часа (70°) охлаждают, нейтрализуют H_2SO_4 до pH 8, выпаривают (100°, вакуум), остаток прибавляют к 3 *л* лед. CH_3COOH при 100°, фильтруют горячим, из фильтрата (выпаривание 100°, вакуум) выделяют I, выход 85—95% (85% чистоты). Верхнюю часть конденсатора, обогреваемого паром, вводят за 90 мин. 2 моля SO_3 (в парах) и ~1,9 моля II (460 *мл/мин*); образующийся III стекает в р-р 3,1 моля NaOH в 375 *мл* воды (25—30°); через 2 часа (65—70°) смесь нейтрализуют, из фильтрата выделяют I, выход 89%.

Е. Караулова

46663. К химии циклических α,α′-оксиметилзамещенных кетонов и спиртов. I. 2,2,5,5-тетра-(оксиметил)-циклопентанон и некоторые его производные. Краснец, Гегер (Príspevok k chémii cyklických α,α′-hydroxymetylovaných ketónov a alkoholov. I. 2,2,5,5 tetrametylolcyklopentanón a niektoré jeho deriváty. Krasnec L., Heger J.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 12, 703—707 (словацк.; рез. русск., нем.)

Выход 2,2,5,5-тетра-(оксиметил)-циклопентанона (I), т. пл. 143° (из сп.-ацетона), повышается до 90—95%, если конденсацию 1 моля циклопентанона с 4,2 моля 40%-ного HCHO проводить при постепенном добавлении 15 *мл* 1 н. NaOH при 25—30°. Из I при действии дымящей HNO_3 (0—10°) получен тетранитрат I, выход 98%, т. пл. 69° (из сп.). Действием 0,44 моля *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ на 0,1 моля I в C_5H_5N получен тетра-*n*-нитробензоат I, выход 95%, т. пл. 199° (из CH_3COOH). I при обработке $SOCl_2$ превращается в 2,2′,5,5′-тетра-(хлорметил)-циклопентанон, выход 60%, т. пл. 71,5° (из сп.). Действием 0,5 моля PBr_3 на 0,1 моля I в C_5H_5N (4 часа, 130°) получен 2,2′,5,5′-тетра-(бромметил)-циклопентанон (II), выход 32%, т. пл. 91,5°. При 48-часовом кипячении 0,01 моля II с 0,055 моля KJ в C_4H_9OH образуется 2,2′,5,5′-тетра-(йодметил)-циклопентанон, выход 95%, т. пл. 115° (из сп.).

В. Дашунин

46664. О строении продукта конденсации 4 молекул масляного альдегида. Пуммерер, Смидт (Über die Konstitution eines Kondensationsproduktes aus 4 Molekülen Butyraldehyd. Pummerer Rudolf, Smidt Jürgen), Liebigs Ann. Chem., 1957, **610**, № 1-3, 192—222 (нем.)

Установлено, что продукт конденсации 4 молекул масляного альдегида (I) — ненасыщ. диол состава $C_{16}H_{30}O_2$, образующийся при действии щелочи на I или α-этил-β-*н*-пропилакролеин (II), имеет строение 1-метилол-2-*н*-пропил-3-*н*-бутилол - (3′)-3-этил-5-метилциклопентена-4 (III). Присутствие в III двух OH-групп доказано ацетилированием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (6 час., 90°), приведшим к диацетату III (IV) (выход 91%, т. кип. 127—128°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4745, d_{20}^{20} 0,995), а первичный характер одной из них — р-цией с фталевым ангидридом. Наличие в III только одной двойной связи и следовательно его циклич. структура установлены аналитич. методами (колич. хлорированием, бромированием и окислением C_6H_5COOOH) и обработкой NOCl, приведшей к ненасыщ. мононитрозосоединению (отщепление HCl происходило даже при —20°), выход 1,9 *г* (из 10 *г* III), т. пл. 175° (из C_5H_5N). При озонировании IV получена предельная кетокислота (V) с тем же кол-вом C-атомов, содержащая CH_3CO-группировку (йодоформенная проба) [выход 17%, т. пл. 140—141° (из водн. CH_3OH)], что доказало положение двойной связи в цикле. Отсутствие в III 6-членного кольца следует из безуспешных попыток дегидрирования 1-ацетоксиметил - 2-*н*-пропил-3-*н*-(бутен-3′-ил)-3-этил-5-метилциклопентена-4 (VI) (получен нагреванием 3 часа 124 *г* IV с 177 *г* $KHSO_4$ при 80—90°, выход 40,5 *г*, т. кип. 98,5—99,5°/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,4910, d_{18}^{18} 0,956) с помощью S, Se и Pt/асбест и исчерпывающего бромирования и дегидробромирования (Baeyer A. v., Villiger V., Ber., 1898, 31, 1401, 2067) III, приведших не к бензольному производному, а к ненасыщ. углеводороду состава $C_{16}H_{28}$, выход 19%, т. кип. 76—77,5°/0,01 *мм*, $n^{22}D$ 1,5021, d_{27}^{27} 0,888. При нагревании IV с Al_2O_3 (270—275°) или с H_3PO_4 (*d* 1,72) (2,5 часа при 180—190°, а затем 2 часа при 230—240°), а также при перегонке 1-бромметил-2-*н*-пропил—3-*н*-(3′-бромбутил)-3-этил-5-метилциклопентена-4 (VII) (приготовлен действием на III PBr_3 в эфире, выход 91%) получен углеводород, которому придано строение 1-метил-2-*н*-пропил-3-*н*-(бутен-3′-ил) - 3-этил-5-метилциклопентадиена-1,4 (VIII), выходы соответственно 3,2 *г* (из 40 *г* IV), 92,5% и 13,3 *г* (неочищ., из 32,2 *г* VII), т. кип. 130—131°/13 *мм*, 65,7—66,2°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4984, $n^{22}D$ 1,5008, d_{20}^{23} 0,874. Таким образом III содержит циклопентановое кольцо и, по мнению авторов, образуется путем альдольной конденсации первоначально получающегося бутиральдоля (2-этил-*н*-гексанол-3-аля-1) с продуктом его дегидратации — II с последующими дегидратацией, циклизацией и внутримолекулярной р-цией Канниццаро, приводящей, кроме III, к 1-карбокси-2-*н*-пропил-3-*н*-бутилол - (3′)-3-этил-5-метилциклопентену-4 (IX), который, вероятно, является оксикислотой, получающейся при приготовлении III по ранее описанному методу (Герм. пат. 752482, 1941). Нагревание III с плавленым $KHSO_4$ при 70—75° в токе CO_2 привело к смеси углеводорода состава $C_{16}H_{26}$ (X) (т. кип. 67,3—68,5°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4920, d_{27}^{27} 0,881), которому придано строение 1-метилен-2-*н*-пропил-3-*н*-(бутен-3′-ил)-3-этил-5-метилциклопентена-4 и простого эфира состава $C_{16}H_{28}O$ (вероятно, XI), т. кип. 90—91°/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,4812, d_{18}^{18} 0,926. При получении и перегонке X в присутствии воздуха очень легко образуется CH_2O; при нагревании III в токе O_2 (170—300°) в

нагревании **XI** на воздухе (220—230°) CH_2O образуется с меньшей легкостью. При обработке эфирного р-ра 86 *г* **VII** р-ром CH_3ONa (из 18 *г* Na и 180 *г* CH_3OH) на холоду получена смесь **XI** и углеводорода состава $C_{16}H_{28}$ (**XII**) (выход (неочищ.) 9,7 г, т. кип. 47,7—49,8°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4764, d_{27}^{24} 0,854), который при гидрировании над $PdCl_2$ или Pd/C поглотил 2 моля H_2 и образовал предельный углеводород состава $C_{16}H_{32}$, т. кип. 58—60°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4613, d_{20}^{20} 0,840. **XII** (выход 16%) наряду с простым эфиром состава $C_{16}H_{28}O$ (вероятно, **XIII**) (выход 44%, т. кип. 134—135,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4780, d_{20}^{20} 0,9066) получен также при нагревании **III** с Al_2O_3 (35 мин. при 140—215°). Еще один ненасыщ. углеводород состава $C_{16}H_{28}$ образовался из **III** при восстановлении его HJ (смесь 20 *г* **III** и 3 *г* красного P нагревают до 80°, порциями прибавляют 20 *г* J_2, нагревают 0,5 часа при 80°, выливают в равный объем воды, прибавляют 10 *г* Zn-пыли и кипятят 2 часа), т. кип. 64—67°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4803, d_{20}^{25} 0,862. Окончательное доказательство присутствия в **III** пятичленного цикла получено при озонировании **VI** (в C_2H_5Cl при т-ре от —50 до —70°), приведшем к CO_2, HCOOH, CH_3CHO, CH_3COOH, C_2H_5COOH и 2-этил-3-*н*-пропил-4-ацетоксиметил-5-кетогексановой к-те (метиловый эфир, т. кип. 107—109°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,4602, d_{22}^{22} 1,064), а также при окислении 1-метилол-2-*н*-пропил-3-*н*-(бутен-3′-ил)-3-этил-5-метилциклопентена-4 (**XIV**) (приготовлен омылением 17,6 *г* **VI** метанольным р-ром KOH, выход 9,7 *г*, т. кип. 93,5—94,5°/0,04 *мм*, $n^{22}D$ 1,5102, d_{22}^{22} 0,938) содовым р-ром, $KMnO_4$ (40—50°), при котором выделены CH_3COOH, C_2H_5COOH и α-этил-α′-*н*-пропилянтарная к-та (**XV**). Для идентификации **XV** осуществлен ее синтез заведомым путем, а также синтез другого возможного продукта окисления — α-этил-β-*н*-пропилглутаровой к-ты (**XVI**). За 3,5 часа при перемешивании (60—65°) сливают вместе 1082 *г* **I** и 665 *г* 24%-ного р-ра NaOH и кипятят 48 час., получают **III**, выход 11%, т. кип. 123,5—124,5°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4993; при многодневном стоянии частично кристаллизуется, т. пл. 62° (из водн. сп.). К 334 *г* 24%-ного р-ра NaOH при 40° за 1 час при перемешивании прибавляют 378 *г* **II**, осторожно кипятят 20 час. и получают **III**, выход 22%. Смесь 5 *г* 3,6-диокси-2,5-диэтилбензохинона и 100 *г* 5%-ного р-ра NaOH кипятят 16 час., подкисляют, выделившуюся трикарбоновую к-ту (выход 4,4 *г*, т. пл. 137°) нагревают при 165—170° и после экстрагирования петр. эфиром в осадке получают высокоплавкую форму **XV** [т. пл. 174° (из хлф.); диэтиловый эфир, т. кип. 125,5—126,5°/10 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4278, d_{22}^{22} 0,957; дигидразид (ДГ) (**XVII**), т. пл. 248—250° (из сп.-бзл.)], а в фильтрате — низкоплавкую форму **XV**, т. пл. 96°; ДГ (**XVIII**), т. пл. 210—215°. В 105 *г* **II** при 80° пропускают O_2 (10 час.) и получают α-этил-β-*н*-пропилакриловую к-ту, выход 43%, т. кип. 85—87°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4590, d_{22}^{21} 0,950; метиловый эфир (**XIX**), т. кип. 72,8—74°/11 *мм*; этиловый эфир, т. кип. 38,7—42,5°/0,17 *мм*. К р-ру Na-малонового эфира [из 14 *г* Na и 93,5 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в 180 *мл* спирта] прибавляют 91 *г* **XIX**, кипятят 12 час. и получают метилэтиловый эфир α-этил-α′-карбоксиэтил-β-*н*-пропилглутаровой к-ты (выход 72,6 *г*, т. кип. 121—123,5°/0,09 *мм*, $n^{20}D$ 1,4428, d_{22}^{22} 1,029), 30 *г* которого после кипячения (15 час.) с водно-метанольным р-ром NaOH переходят в неочищ. **XVI** (выход 18 *г*), превращенную затем через хлорангидрид в диэтиловый эфир **XVI** (**XX**), выход 15,6 *г*, т. кип. 72,5—74°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4352, d_{22}^{22} 0,988. Смесь 6,3 *г* **XX**, 2,5 *г* NaOH и 35 *г* CH_3OH выдерживают 60 час. при ~ 20° и получают **XVI**, т. пл. 69° (из петр. эф.); ДГ (**XXI**), т. пл. 210° [из бзл.-сп. (3 : 1) и из *изо*-C_3H_7OH]; дианилид, т. пл. 175°; ди-*п*-броманилид, т. пл. 223—226°. Рассмотрен возможный механизм образования других описанных (Герм. пат. 752482, 1941) продуктов тетрамеризации 1-оксилактона и **IX**. Приведены УФ-спектры **VIII** и **X** и ИК-спектры **XVII** и **XVIII** (полученных синтетически и при окислении **XIV**) и **XXI**.

В. Андреев

46665. **Реакции этинилирования. II. Взаимодействие монозамещенных производных ацетилена с циклогександионом-1,4 и циклогександионом-1,2. Рид, Уршель** (Äthinierungsreaktionen. II. Umsetzung von monosubstituierten Acetylen-Derivaten mit Cyclohexandion-(1.4) und Cyclohexandion-(1.2). Ried Walter, Urschel Adam), Chem. Ber., 1957, 90, № 11, 2504—2510 (нем.)

Взаимодействием фенилацетилена (**I**), пропаргилового спирта (**II**) и 1-метоксибутен-1-ина-3 (**III**) с циклогександионом-1,4 (**IV**) и циклогександионом-1,2 (**V**) получены соответствующие диацетиленовые спирты (ДАС) (перечисляются исходные соединения, название полученного ДАС, выход в %, т. пл. в °С): **I** и **IV**, 1,4-*бис*-фенилэтинилциклогександиол-1,4 (**VI**), 13, 183 (из толуола или сп.); **II** и **IV**, 1,4- *бис*-(3-оксипропил-1)-циклогександиол-1,4 (**VII**), 10—15, 205 (из сп.), дибензоат (ДБ), т. пл. 139° (из сп.); **III** и **IV**, 1,4-*бис*-(4-метоксибутен-3-ин-1—ил-1)-циклогександиол-1,4 (**VIII**), 15, 168 (из толуола); **I** и **V**, 1,2-*бис*-фенилэтинилциклогександиол-1,2 (**IX**), 13, 115 (из толуола), т. кип. 230—235°/0,7 *мм*; **II** и **V**, 1,2-*бис*-(3-оксипропин-1-ил-1)-циклогександиол-1,2 (**X**), 5—7, 192 (из сп.), ДБ, т. пл. 137°; **III** и **V**, 1,2-*бис*-(4-метоксибутен-3-ин-1-ил-1)-циклогександиол-1,2 (**XI**), 30, 109 (из толуола). Из **I** и **V** наряду с **IX** образуется 1-фенилэтинилциклогексанол-1-он-2 [т. кип. 137—139°/0,7 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 174°], а из **II** и **V** наряду с **X** — 2,3-*бис*-(3-оксипропионил)-циклогексадиен-1,3, т. пл. 210—212° (из сп.); *бис*-ДНФГ, т. пл. 178° (разл.). Конденсация **II** с **IV** проводилась в присутствии KOH по Фаворскому, а во всех остальных случаях — в присутствии $NaNH_2$ в жидком NH_3. Гидрированием **VI**—**IX** и **XI** над скелетным Ni в абс. спирте получены соответственно 1,4-*бис*-(2-фенилэтил)-циклогександиол-1,4 (**XII**), т. пл. 141—142°, 1,4-*бис*-(3-оксипропил)-циклогександиол-1,4, т. пл. 192—193°, 1,4-*бис*-(4-метоксибутил)-циклогександиол, т. пл. 88—89°, 1,2-*бис*-(2-фенилэтил)-циклогександиол-1,2 (**XIII**), т. пл. 112—113°, и 1,2-*бис*-(4-метоксибутил)-циклогександиол-1,2 (**XIV**), т. пл. 50°. При обработке **XII** *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ в C_5H_5N образуется не соответствующий *бис*-*п*-нитробензоат, а 1,4-*бис*-(2-фенилэтил)-циклогексадиен-1,3, т. пл. 78° (из сп.). Окисление **XIII** с помощью $(CH_3COO)_4Pb$ приводит к 1,10-дифенилдекандиону-3,8 [выход колич., т. пл. 56° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 226—227°], а аналогичное окисление **XIV** — к 1,14-диметокситетрадекандиону-5,10, выход 90%, т. пл. 53°; ДНФГ, т. пл. 140°. Гидратацией **VI** и **VII** в присутствии $(CH_3COO)_2Hg$ получены соответственно 1,4-*бис*-фенилацетилциклогександиол-1,4, [ДНФГ, т. пл. 240° (разл.)] и 1,4-*бис*-(3-оксипропионил)-циклогександиол-1,4; ДНФГ, т. пл. 130° (разл.). При обработке **VIII** и **XI** солянокислым р-ром 2,4-динитрофенилгидразина получены соответственно ДНФГ 1,4-*бис* - (бутин-1 - аль-4-ил-1) - циклогександиола-1,4, т. разл. 105°, и ДНФГ 1,2-*бис*-(бутин-1-аль-4-ил-1)-циклогександиола-1,2, т. разл. 135°. При обработке **VIII** и **XI** разб. H_2SO_4 или $(COOH)_2$ образуются лишь продукты полимеризации. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 36119.

Л. Хейфиц

46666. **2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 и его производные. Гудриниеце Э. Ю., Курган Д. К.,**

Ванаг Г. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3087—3092

Улучшен метод получения 5-фенилциклогександиона-1,3 (I), который при нитровании HNO_3 (*d* 1,54) в абс. эфире (охлаждение смесью льда с NaCl) превращается в 2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 (II), выход 93%, т. пл. 119—120° (разл.; из воды); монооксим, т. пл. 191° (разл.; из CH_3OH); моносемикарбазон, т. пл. 194° (разл.; из сп.). II в водн. р-ре существует, по-видимому, в форме нитроновой к-ты и является сильной к-той, образуя соли с NH_4 [т. пл. 204—205° (разл.; из сп.-бзл.)], Na [т. пл. 255—260° (из сп.)] и K. Получены также соли II с органич. основаниями (перечисляются основания, т. пл. солей в °C): анилин, 134 (из сп.); *о*-толуидин, 139—141 (из сп.-эф.); *м*-толуидин, 153—154 (из абс. сп.); *п*-толуидин, 152 (из абс. сп.); β-нафтиламин, 167—169 (из воды); пиперидин, 128—130 (из C_6H_6); C_5H_5N, 156—157 (из абс. сп.). При действии на II Cl_2 в CH_3COOH образуется 2-хлор-2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 (III), выход 84%, т. пл. 125—126°; бромирование II диоксандибромидом в лед. CH_3COOH приводит к 2-бром-2-нитро-5-фенилциклогександиону-1,3 (IV), выход 98,5%, т. пл. 119—120°; II с диоксанбисйодхлоридом в лед. CH_3COOH дает 2-йод-2-нитро-5-фенилциклогександион-1,3 (V), выход 77,2%, т. пл. 141—142° (разл.). Галоид в III, IV и V очень лабилен, на ароматич. амины он действует галогенирующим образом, а вода и щелочь легко отщепляют его в виде галоидоводородной к-ты; V при стоянии выделяет йод. Восстановление II Sn в HCl приводит к хлоргидрату 2-амино-5-фенилциклогександиона-1,3, выход 46,1%, т. пл. 210—213° (разл.; из сп.-эф.). II в отличие от нитропарафинов не конденсируется с альдегидами. К р-ру C_2H_5ONa (из 11,5 *г* Na и 100 *мл* абс. спирта) прибавляют 80 *мл* малонового эфира и при охлаждении 71 *г* бензальацетона, нагревают на водяной бане 15—30 мин. и образовавшуюся Na-соль этилового эфира 5-фенилциклогександион-1,3-карбоновой-4 к-ты (выход 92,1%) растворяют в 0,5 *л* воды и кипятят 25—30 мин. с 20 *г* NaOH, после охлаждения и подкисления выпадает 5-фенилциклогександион-1,3-карбоновая к-та, которую декарбоксилируют кипячением с водой, выход образующегося диктона I 75,5%, т. пл. 184—185°.

В. Бархаш

46667. Вещества с комплексообразующей способностью. I. Синтез и структура «комплексона-IV» — 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты. Яшунский В. Г., Щукина М. Н., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 230—234

Исходя из диметилфталата (I), разработан удобный метод получения 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N',N'-тетрауксусной к-ты (II) («комплексон-IV») и показано, что II имеет *транс*-строение, а не *цис*-строение, как принималось ранее (Schwarzenbach G., Ackermann H., Helv. chim. acta, 1949, 32, 1682). Гидрированием I над скелетным Ni (110—140°, 80—100 *ат*) получен диметиловый эфир циклогексанкарбоновой-1,2 к-ты (III к-та) (выход 95%, т. кип. 140°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,4618), из которого кипячением 32 часа со 100%-ным гидразингидратом получают дигидразид III (IV), выход 73—74,5%, т. пл. 229—231° (из воды). IV переводят по р-ции Курциуса (без выделения промежуточных диазида и диуретана) в дихлоргидрат 1,2-диаминоциклогексана (V), выход 26—29 *г* (из 50 *г* IV), т. пл. 323—326° (разл.; из разб. HCl); диацетильное производное, т. пл. 263—264° (из этилацетата-сп.); дибензоильное производное, т. пл. 340—343° (из лед. CH_3COOH); дибензолсульфонное производное, т. пл. 153—155° (из 40%-ного сп.). К 59 *г* $ClCH_2COOH$ и 78 *мл* 25%-ного р-ра NaOH и прибавляют 23,35 *г* V и при перемешивании и нагревании на водяной бане за 10—15 мин. приливают ~80 *мл* 25%-ного р-ра NaOH, нагревают еще 3 часа, прибавляя еще 15—20 *мл* р-ра NaOH, и подкислением высаживают II, выход 53,5% (в виде моногидрата, который теряет воду при 100° в вакууме). V и его производные идентичны с соответствующими производными 1,2-диаминоциклогексана, синтезированного восстановлением диоксима циклогександиона-1,2 с помощью Na в спирте (выход 51%), который, как показано ранее (Jaeger F. M., Bijkerk L., Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam Proc., 1937, 40, 12), имеет *транс*-строение. Этим доказано и *транс*-строение II. Сравнение кажущихся констант диссоциации и константы устойчивости Ca-комплекса II с соответствующими величинами для к-ты, полученной ранее (см. ссылку 1), также показывает, что обе кислоты идентичны и что кислота II имеет *транс*-конфигурацию.

Л. Хейфиц

46668. Озонолиз циклогексена в метаноле. Бейли (Ozonolysis of cyclohexene in methanol. Bailey Philip S.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1548—1551 (англ.)

Показано, что озонолиз циклогексена (I) в CH_3OH (через р-р 4,1 *г* I в 50 *мл* абс. CH_3OH при —70° со скоростью ~ 20 *л/час* пропускают O_2, содержащий ~6% O_3) приводит к смеси полимерных продуктов типа (II R = O, R' = OH) и [III R = $(OCH_3)_2$, R' = OCH_3] и (или) продуктов промежуточного метилирования, которые образуются путем межмолекулярного взаимодействия

$$\underset{\substack{|\\ OCH_3}}{RCH(CH_2)_4CHOO}\left[\underset{\substack{\qquad\qquad|\\ \qquad\qquad OCH_3}}{CHR'(CH_2)_4CHOO}\right]_x \overset{II,\ III}{\times} \underset{\substack{\qquad\qquad|\\ \qquad\qquad OCH_3}}{CHR'(CH_2)_4CHOOH}$$

HOO- и альдегидной группы первоначально получающегося в-ва — 6-метокси-6-гидропероксигексаналя (IV). При немедленном испарении (на холоду) CH_3OH из реакционной смеси остаток обогащен II, а при стоянии ее при ~ 20° она содержит главным образом III. Выделить II или III в чистом виде не удалось, так как они разлагаются при попытках перегонки и не дают производных с реактивами на CO- и OH-группы. Строение II и III вытекает из данных элементарного анализа, определения CH_3O-групп, криоскопии, ИК-спектра и окисления H_2O_2 в HCOOH, приведшем к $HOOC(CH_2)_4COOH$ (V), выход 85%. При окислении щел. H_2O_2 образуются только следы V. Определения мол. веса и CH_3O-групп показывают, что II и III вначале тримерны, но при стоянии 4 дня образуется смесь IV, 1,1,6-триметокси-6-гидропероксигексана, димера и полимеров II и III, в которых *x* = 1—5. Приведены ИК-спектры смесей продуктов озонолиза.

В. Андреев

46669. Реакции перекиси водорода. III. Гидроксилирование циклогексена в неводной среде, катализируемое вольфрамовой кислотой. Пейн, Смит (Reactions of hydrogen peroxide. III. Tungstic acid catalyzed hydroxylation of cyclohexene in nonaqueous media. Payne George B., Smith Curtis W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1682—1685 (англ.)

Гидроксилирование циклогексена (I) 90%-ной H_2O_2 в CH_3OH, C_2H_5OH и *изо*-C_3H_7OH в присутствии H_2WO_4 (3 часа при 45—50°) приводит соответственно к 2-метоксициклогексанолу (выход 70%, т. кип. 122—124° /100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4595), 2-этоксициклогексанолу (выход 41%, т. кип. 65—67°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4562) и 2-изопропоксициклогексанолу, выход 21%, т. кип. 94—96°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4506. Кроме 2-алкоксициклогексанолов во всех случаях образуется *транс*-циклогександиол-1,2 (II) с выходом 16, 36 и 44% соответственно. При аналогичном гидроксилировании I в *трет*-C_4H_9OH (2 часа при 60°) соответствующий моноэфир не образуется и главным продуктом р-ции является II [выход 50%; наряду с II выделен 1-формилциклопентен (III), выход 9%; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 202—204° (разл.)], возникающий при перегруппировке

промежуточно образующегося *транс*-2-гидроперокси-циклогексанола (IV). Катализируемая к-той перегруппировка IV в III протекает, вероятно, через промежуточное образование адипинового альдегида (V). Образование IV подтверждено получением циклич. кеталя — 2,2-диметил-1,3,4-триокса-*транс*-декалина (VI), т. кип. 42—44°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4624, при обработке реакционной смеси ацетоном. Гидрирование VI над 10%-ным Pd/C сопровождается поглощением 1 моля H_2 и приводит к II и ацетону. Тот факт, что IV является предшественником III и V, подтвержден образованием ДНФГ III и бис-ДНФГ V, т. пл. 229° (разл.), при нагревании VI с 2,4-динитрофенилгидразином в спирт. р-ре HCl; в первом случае нагревают 0,5 часа, во втором 3 мин. Гидроксилирование I в ацетоне сразу приводит к VI; с 34%-ной H_2O_2 (4 часа при 50°) выход VI и II составляет 23 и 49% соответственно, а с 90%-ной H_2O_2 40 и 48% соответственно. В последнем случае VI загрязнен взрывчатой перекисью ацетона (тример), т. пл. 95—98° (осторожно !). Взаимодействие 1,2-эпоксициклогексана с 90%-ной H_2O_2 в ацетоне в присутствии H_2WO_4 приводит к II, выход 24%, и VI, выход 20%; в этом случае VI также загрязнен взрывчатой перекисью. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 43268.

Л. Хейфиц

46670. **Реакция циклогексена с формальдегидом, катализируемая минеральной кислотой. Бломквист, Волинский** (The mineral acid-catalyzed reaction of cyclohexene with formaldehyde. Blomquist A. T., Wolinsky Joseph), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6025—6030 (англ.)

Исследована р-ция Принса циклогексена (I) с HCHO в CH_3COOH под влиянием H_2SO_4 при 50—70°. При этой р-ции в зависимости от условий обработки были выделены: непосредственной перегонкой реакционной смеси — диацетат *транс*-2-оксиметилциклогексанола-I (II), *транс*-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан (III), ацетат циклогексен-2-илметанола (IV) и ацетат 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанола-9 (V), а перегонкой после предварительного метанолиза — смеси-*транс*-2-оксиметилциклогексанол-I (VI), *цис*-3-оксабицикло-[4,3,0]-нонен-6 (7) (VII), циклогексен-2-илметанол (VIII) и 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанол-9 (IX). Строение VI (и II) установлено сравнением его свойств со свойствами заведомых *цис*-2-оксиметилциклогексанола (X) и VI. При гидрировании метилового эфира салициловой к-ты над скелетным Ni (140—170°, ~ 130 *ат*) получена смесь метиловых эфиров *цис*-(80%) и *транс*- (20%) — 2-оксициклогексанкарбоновых-1 к-т (выход 68%; *цис*-гидразид, т. пл. 116—117°; *транс*-гидразид, т. пл. 209—211°), восстановление которой $LiAlH_4$ привело к смеси VI и X (выход 66%), из которой при стоянии медленно кристаллизуется X, т. пл. 47—49° (из эф.); *бис-п*-нитробензоат (*бис*-НБ), т. пл. 133—134° (из сп.-CH_3COOH); *бис*-фенилуретан (*бис*-ФУ), т. пл. 147,8—148,2° (из бзл.); диацетат (XI), т. кип. 85°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4487, d_4^{25} 1,0645. Чистый VI приготовлен кипячением неочищ. III, выделенного из р-ции I с HCHO (содержит IV) с CH_3OH в присутствии H_2SO_4, выход VI 15%, т. кип. 104—105°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4845; *бис*-НБ, т. пл. 103—104° (из сп.-CH_3COOH); *бис*-ФУ, т. пл. 157—159° (из бзл.); II, т. кип. 90—91°/0,25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4546. Неочищ. VI (содержит X) приготовлен также восстановлением 2-оксиметилциклогексанона-1 $LiAlH_4$ или гидрированием над Pt (из PtO_2) в CH_3OH. X со смесью CH_3COOH-H_2SO_4 при 50° превращается в XI, а не в II и, следовательно, X не является промежуточным продуктом в образовании VI. Чистый III выделен метанолизом в присутствии $(C_4H_9)_2SnO$ смеси III и IV, получаемой при р-ции I с HCHO, при которой IV превратился в VIII, удаленный затем обработкой α-нафтилизоцианатом. Для доказательства строения III он был синтезирован обработкой VI 30%-ным формалином в присутствии конц. H_2SO_4 (выдерживают 3 дня при ~ 20°), выход 10,2 *г* (из 28 *г* VI), т. кип. 102—104°/ /45 *мм*, $n^{25}D$ 1,4632, d_4^{25} 1,0301. С целью сравнения аналогичным путем приготовлен *цис*-4,5-тетраметилен-1,3-диоксан, выход 13,3 *г* (из 23 *г* X), т. кип. 186—188°, $n^{25}D$ 1,4648, d_4^{25} 1,0371. Одновременно образовалось в-во с т. кип. 174—184°/0,55 *мм*, которому приписана структура димерного формаля (XII). Присутствие IV и VIII в продуктах р-ции Принса подтверждено выделением известных кристаллич. производных. Для доказательства строения IX (т. пл. ~ 205° (из эф.); ФУ, т. пл. 148.5—151°; α-нафтилуретан, т. пл. 143—144° (из гексана); тозилат (XIII), т. пл. 105—106° (из бзл.-пентана); сульфит (XIV), т. пл. 107,5—108,5° (из эф.); V (т. кип. 83—88°/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4734) был окислен CrO_3 в CH_3COOH в 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанон-9 (XV), выход 67%, т. пл. 154—157°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 220—221° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 222° (из водн. сп.). При последующем восстановлении по видоизмененному методу Кижнера (р-р 1 *г* XV и 2 *г* гидразингидрата в 10 *мл* триметиленгликоля нагревают 5 час. при 120—130°, прибавляют 2 *г* KOH и нагревают смесь до 180°) XV дал 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонан [выход 0,7 *г*, т. пл. ~ 120° (после возгонки)], синтезированный также заведомым путем — нагреванием смеси *цис*- и *транс*-1,3-диоксиметилциклогексанов с конц. H_2SO_4 при ~ 200°. При попытках восстановления XIII и XIV $LiAlH_4$ регенерировался IX. Конфигурация OH-группы в IX (см. ф-лу) установлена на основании ИК-спектров и того факта, что ранее (Olsen S., Padberg H., Z. Naturforsch., 1946, I, 448; Olsen S., Chem. Ber., 1948, 81, 131) IX был дегидратирован (с перегруппировкой Вагнера — Меервейна) в «тетрагидрофталан» — в-во, обладающее 6-членным циклом. Строение VII (т. кип. 83—84°/35 *мм*, $n^{25}D$ 1,4876, d_4^{25} 1,0038) подтверждено ИК-спектром и гидрированием над Pt (из PtO_2) в *цис*-3-оксабицикло-[4,3,0]-нонан (т. кип. 172—174°, $n^{25}D$ 1,4682), который был синтезирован дегидратацией *цис*-1,2-диоксиметилциклогексана. Осуществлена попытка синтеза IX: циклизация 2,2,6,6-тетракис-(оксиметил)-циклогексанола-1 под влиянием HCl-газа (Mannich C., Brose W., Ber., 1923, 56, 833) привела к 1,5-*бис*-(оксиметил)-3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанолу-9, который (без выделения) окислен конц. HNO_3 в смесь 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанон-9-дикарбоновой-1,5 к-ты (XVI) (т. пл. 219,5—221°) и 3-оксабицикло-[3,3,1]-нонанол-9-дикарбоновой-1,5 к-ты (XVII), т. пл. ~ 320° (из воды); ацетат, т. пл. 273—279°. Однако провести декарбоксилирование XVI и XVII не удалось. К перемешиваемой смеси 300 *г* параформа, 1150 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* конц. H_2SO_4 при 50° медленно прибавляют 600 *г* I, нагревают 2 часа при 70°, экстрагируют эфиром и после перегонки получают смесь II, III (главные продукты), IV и V. После проведения аналогичного эксперимента отгоняют неизмененный I и CH_3COOH, прибавляют к остатку CH_3OH и нагревают, отгоняя летучие в-ва и прибавляя к реакционной смеси CH_3OH до тех пор, пока дистиллят не будет содержать чистый CH_3OH; при этом получают смесь VI (главный продукт) и VII—IX. Приведены ИК-спектры XVI и XVII. Рассмотрен возможный механизм образования II—IX.

В. Андреев

46671. **Химия 1,4-диаминобутадиенов-1,3. IV. Реакция Дильса — Альдера. Феглей, Бортник, Мак-**

Кивер (Chemistry of the 1,4-diamino-1,3-butadienes. IV. The Diels-Alder reaction. Fegley Marian F., Bortnick Newman M., McKeever Charles H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4736—4737 (англ.)

Изучено взаимодействие *цис,транс*-(**Ia**) и *транс,транс*-1,4-*бис*-(дизамещ. амино)-бутадиенов-1,3 (**Iб**) по Дильсу — Альдеру с диенофилами, содержащими электроноакцепторные группы у двойной связи. Полученные аддукты при нагревании легко отщепляют 2 молекулы вторичного амина, превращаясь в соответствующие ароматич. соединения. **Ia** и **Iб** дают с одним и тем же диенофилом изомерные аддукты. 0,1 моля *цис,транс*-1,4-*бис*-(диметиламино)-бутадиена-1,3 (*цис,-транс*-**II**) и 0,1 моля фумаронитрила (**III**) в 30 *г* C_6H_6 перемешивают 30 мин. при 50° и оставляют на 12 час., получают динитрил *цис,транс* (или *транс,цис*)-3,6-*бис*-(диметиламино)-циклогексен-4-*цис,транс*-дикарбоновой-1,2 к-ты, выход 55%, т. пл. 145,5—147,5° (из сп.). Аналогично из *транс,транс*-**II** получают динитрил *цис,цис*-3,6-*бис*-(диметиламино)-циклогексен-4-*цис,транс*-дикарбоновой-1,2 к-ты, выход 46%, т. пл. 136—137,5° (из сп.). Подобным образом синтезированы некоторые другие аддукты (перечисляются исходный бутадиен, его конфигурация диенофил, выход аддукта в %, т. пл. аддукта в °С и его т. кип. в °С/*мм*): 1,4-ди-N-пирролидинобутадиен-1,3 (**IV**), *транс,транс*, **III**, —, 157,5—159 (из сп.), —; **IV**, *цис,транс*, **III**, —, 195—196,5 (из сп.), —; 1,4-ди-N-морфолилбутадиен-1,3, *транс,транс*, **III**, 50, 197—197,5, —; **II**, *цис,транс*, акрилонитрил (**V**), 30, —, 110—112/0,5, $n^{20}D$ 1,4986; **II**, *цис,транс*, этилакрилат (**VI**), 21, —, 103—107/1, $n^{20}D$ 1,4848. Аддукты с **III** при нагревании образуют фталонитрил, аддукт **II** с **V** при нагревании с H_2SO_4 дает бензонитрил, а аддукт **II** с **VI** при 160—195° в присутствии следов H_2SO_4 с выходом 20% превращается в $C_6H_5COOC_2H_5$. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 39551. В. Бархаш

46672. Синтезы с енаминами. I. Ацилирование хлорангидридами карбоновых кислот. Хюниг, Бенцинг, Люкке (Synthesen mit Enaminen. I. Acylierung mit Carbonsäurechloriden. Hünig Siegfried, Benzing Erhard, Lücke Eberhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 12, 2833—2840 (нем.)

Описан синтез некоторых 1-диалкиламиноциклогексенов и их р-ция с хлорангидридами карбоновых к-т. При кипячении 3—4 часа с водоотделителем смеси 45 *г* морфолина (**I**), 49 *г* циклогексанона, 100 *мл* C_6H_6 и небольшого кол-ва *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ получают 1-морфолиноциклогексен-1 (**II**), выход 71%, т. кип. 117—120°/10 *мм*. При применении вместо *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ монтмориллонитового катализатора «К 10» (3 *г*) р-ция идет значительно быстрее, но выход **II** не изменяется; при использовании 10%-ного избытка **I** и $C_6H_5CH_3$ вместо C_6H_6 выход **II** увеличивается до 78—80%. Аналогично приготовлены 1-пирролидиноциклогексен-1 (**III**) (выход 75%, т. кип. 107—114°/12 *мм*), 1-пиперидиноциклогексен-1 (**IV**) (выход 55%, т. кип. 112—115°/11 *мм*) и 1-(ди-*н*-бутиламино)-циклогексен-1 (**V**), выход 34%, т. кип. 120—125°/10 *мм*. К смеси 25 *г* **II**, 18,1 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 190 *мл* $CHCl_3$ за 0,5 часа при 35° прибавляют р-р 15,3 *г* C_2H_5COCl (**VI**) в 75 *мл* $CHCl_3$ нагревают 1 час при 35°, выдерживают ~12 час. при ~20°, прибавляют 75 *мл* 20%-ной HCl, кипятят при перемешивании 5 час., органич. слой промывают водой до pH 6 и получают 2-пропионилциклогексанон (**VII**), выход 85%, т. кип. 110—116°/12 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,5025. Подобным же образом приготовляют **VII** из **III** (выход 63%), из **IV** (выход 83%) и из **V**, выход 27%. При обработке смеси 12,8 *г* **II**, 9,3 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 100 *мл* $CHCl_3$ р-ром 17,0 *г* хлористого лауроила в 75 *мл* $CHCl_3$ получают 2-лауроилциклогексанон, выход 77%, т. кип. 153—156°/0,1 *мм*, т. пл. 17—19°. Обработка **II** 2 молями **VI** в аналогичных условиях при использовании для гидролиза воды (вместо HCl-к-ты) привела к образованию пропионата енольной формы **VII** (**VIII**), выход 71%, т. кип. 137—149°/11 *мм*, $n^{17,5}D$ 1,4847. Строение **VIII** установлено с помощью УФ-спектра (**VIII**

$OCOC_2H_5$, C_2H_5 **VIII**

является эфиром енола и винилогом ангидрида дикарбоновой к-ты и следовательно не содержит истинной CO-группы) и гидролиза спирт. HCl (смесь 5 *г* **VIII**, 2 *мл* конц. HCl и 10 *мл* спирта кипятят 3 часа), приведшего к $C_2H_5COOC_2H_5$ и **VII**. При ступенчатом ацилировании **II** [смесь 11,7 *г* **II**, 7,74 *г* $(C_2H_5)_3N$ и 100 *мл* $CHCl_3$ при 35° обрабатывают р-ром 8,58 *г* хлористого капроноила (**IX**) в 30 *мл* $CHCl_3$, выдерживают ~12 час. при ~20°, прибавляют при 35° р-р 6,5 *г* **VI** в 30 *мл* $CHCl_3$, нагревают 1 час при 35° и кипятят со 100 *мл* воды] получен пропионат енольной формы 2-капроноилциклогексанона (**X**), выход 19%, т. кип. 165—175°/11 *мм*, $n^{18}D$ 1,4818. При обратном порядке прибавления реагентов (**II** обрабатывают сначала **VI**, а затем **IX**) получен капронат енольной формы **VII** (**XI**), выход 64%, т. кип. 130—133°/0,3 *мм*, $n^{18}D$ 1,4796. Строение **X** и **XI** подтверждено их щел. гидролизом. Щел. гидролиз **X** (к 2,7 *г* **X**, нагретого до 100°, прибавляют нагретый до 100° р-р 2,2 *г* KOH в 1,4 *мл* воды и подкисляют) привел к кислотному расщеплению его (вероятно, через промежуточный 2-капроноилциклогексанон) и образованию 7-кетолауриновой к-ты, выход 47%, т. пл. 51,5—52,5° (из петр. эф.). В этих же условиях из **XI** получена 7-кетононановая к-та, выход 1,30 *г* (из 5,34 *г* **XI**), т. кип. 140—142°/0,4 *мм*, т. пл. 40°. При кислотном гидролизе **XI** спирт. р-ром HCl выделены этиловый эфир капроновой к-ты и **VII**. Предложен механизм образования **VIII**, **X** и **XI** (через промежуточное возникновение иона иммония). Приведены УФ-спектры **VII**, **VIII**, **X** и **XI**. В. Андреев

46673. Алкенилирование литийалкенилами. Часть **XIV. Синтезы в ряду циклооктена. Брауде, Форбс, Гофтон, Хоутон, Уэйт** (Alkenylation with lithium alkenyls. Part XIV. Syntheses in the cyclooctene series. Braude E. A., Forbes W. F., Gofton B. F., Houghton R. P., Waight E. S.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4711—4719 (англ.)

Описано прямое металлирование *цис*-1-хлорциклооктена (**I**) и *цис*-1-бромциклооктена (**II**) Li и р-ции образующегося циклооктен-1-иллития (**III**) с альдегидами и кетонами. При действии Cl_2 на *цис*-циклооктен (**IV**) в свободном от перекисей $CHCl_3$ (испаряют 13 *мл* жидкого Cl_2 и образующийся Cl_2-газ пропускают в р-р 22 *г* **IV** в 50 *мл* $CHCl_3$ при —60°) получают 1,2-дихлорциклооктан (**V**), выход 26,4 *г*, т. кип. 74°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,5055. При использовании продажного $CHCl_3$ образуется смесь **V** и 1,2,3-трихлорциклооктана (аллильное замещение), т. кип. 100—103°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5305. Описанным методом (Kohler и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1057) **V** превращен в **I** [смесь 26 *г* **V**, 60 *мл* C_6H_6 и 30 *мл* $(CH_3)_2NH$ нагревают в запаянной ампуле 15 час. при 160°], выход 13 *г*, т. кип. 68°/13 *мм*, 82—86°/21 *мм*, $n^{21}D$ 1,4923. Аналогично из **IV** (11 *г*) приготовлен **II**, выход 10,5 *г*, т. кип. 88—90°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5178. В другом описанном (Домнин, Ж. общ. химии, 1938, 8, 851) методе синтеза **I** [к суспензии 65 *г* PCl_5 в 20 *мл* петр. эфира за 20 мин. прибавляют р-р 26,9 *г* циклооктанона (**VI**) в 30 *мл* петр. эфира, перемешивают 2 часа и выливают в воду, выход 44%] выход сильно зависит от чистоты **VI**. Металлирование **II** Li и обработка образующегося **III** CO_2 (к перемешиваемой суспензии 0,57 *г* Li в 100 *мл* эфира в токе N_2 прибавляют р-р 7,2 *г* **II** в 15 *мл* эфи-

ра, перемешивают 2 часа, прибавляют 300 *г* твердого CO_2, выдерживают до достижения т-ры $\sim 20°$, прибавляют 75 *мл* воды и подкисляют) приводят к циклооктен-1-карбоновой к-те (VII), выход 17%, т. пл. 102—103° (из воды или петр. эф.); амид, т. пл. 106° (из воды). Аналогичная р-ция I происходила труднее (смесь I и Li кипятят 24 часа) и привела к VII (выход 16%) и IV, выход 19%. В перемешиваемый р-р III (из 8,6 *г* II) в эфире при 0° пропускают CH_2O (из 1,5 *г* параформа), выдерживают ~ 12 час. при $\sim 20°$, разлагают насыщ. р-ром NH_4Cl (50 *мл*) при 0° и получают 1-оксиметилциклооктен, выход 25%, т. кип. 104—105°/9 *мм*, $n^{22}D$ 1,4975; 3,5-динитробензоат (ДНБ), т. пл. 97—98° (из петр. эф.). К р-ру III (из 7,7 *г* I) в 200 *мл* эфира прибавляют за 10 мин. р-р 2,4 *г* CH_3CHO в 20 *мл* эфира, перемешивают 1 час и после обычной обработки получают **IV** (выход 19%) и 1-(1′-оксиэтил)-циклооктен (VIII), выход 55%, т. кип. 72—79°/0,9 *мм*, $n^{21}D$ 1,4978; ДНБ, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Окисление VIII (3,14 *г*) CrO_3 в C_5H_5N привело к 1-ацетилциклооктену (IX), выход (неочищ.) 2,8 *г*, т. кип. 62—64°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4998; семикарбазон (СК) (X), т. пл. 191—192° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (XI), т. пл. 165° (из этилацетата). При гидрировании IX над 5%-ным Pd/C получен ацетилциклооктан (XII), выход 88%, т. кип. 81—83°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4762; СК, т. пл. 180—181° (из водн. сп.; после возгонки при 10^{-4} *мм*). К р-ру III (из 8,7 *г* I) в эфире прибавляют р-р 6,4 *г* C_6H_5CHO в 30 *мл* эфира с такой скоростью, чтобы р-ритель кипел и получают IV (выход 22%) и α-(циклооктен-1-ил)-бензиловый спирт (XIII) (выход 51%, т. кип. 111—112°/0,01 *мм*, $n^{21}D$ 1,5545, т. пл. 25—29°), строение которого подтверждено окислением CrO_3 в смеси C_6H_6 и C_5H_5N в известный циклооктен-1-илфенилкетон (XIV), выход 89%, т. кип. 128—132°/0,8 *мм*, $n^{23}D$ 1,5604; ДНФГ (две формы), т. пл. 135—138° и 160—161° (обе из CH_3OH-этилацетата). При обработке разб. к-той XIII (р-р 1,67 *г* XIII в 40 *мл* 0,1 *М* р-ра HCl в 80%-ном ацетоне выдерживают 85 час. при $\sim 20°$ и нейтрализуют) происходит перегруппировка и образуется равновесная смесь неизмененного XIII и 2-бензилиденциклооктанола (XV) (выход 71%), что подтверждено УФ-спектром и окислением CrO_3 в C_6H_6 и C_5H_5N в смесь XIV и 2-бензилиденциклооктанона (XVI), выход 84%. Неполная изомеризация XIII в XV указывает на бо́льшую устойчивость циклич. двойной связи в циклооктенах по сравнению с низшими циклами. Чистый XVI приготовлен кипячением (3,5 часа) смеси 14,0 *г* VI, 7,5 *г* C_6H_5CHO, 2,5 *г* KOH и 65 *мл* воды с последующим подкислением CH_3COOH, выход 35%, т. кип. 145—150°/0,8 *мм*, $n^{22}D$ 1,5780, т. пл. 76—77° (из гексана); ДНФГ (XVII), т. пл. 181—182° (из этилацетата-CH_3OH). В более мягких условиях (к перемешиваемой смеси 15,1 *г* VI и 200 *мл* 0,1 *М* р-ра KOH в 50%-ном спирте прибавляют р-р 3,0 *г* C_6H_5CHO в 30 *мл* 50%-ного спирта, выдерживают 4 часа и прибавляют 300 *мл* воды) выделено промежуточное соединение — 2-(α-оксибензил)-циклооктанон (выход 1,6 *г* (неочищ.), т. кип. 80°/10^{-5} *мм*, $n^{20}D$ 1,5480), при нагревании 1,1 *г* которого с 50 *мл* β-нафталинсульфокислоты (XVIII) при 70° (вакуум 10^{-4} *мм*) получен **XVI**, выход 0,6 *г*. Восстановление XVI $LiAlH_4$ привело к чистому XV (выход 89%, т. кип. 140—143°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5770), который при действии разб. к-ты вновь образовал равновесную смесь XIII и XV (см. выше), выход 66%. При перегонке XV (0,71 *г*) над **XVIII** (0,5 *г*) получен 3-бензилиденциклооктен (XIX), выход 68%, т. кип. 60° (в бане)/10^{-5} *мм*, $n^{21}D$ 1,5962. Взаимодействие III с $(C_6H_5)_2CO$ привело к α-(циклооктен-1-ил)-дифенилметанолу [выход 55%, т. кип. 80—90° (в бане)/10^{-5} *мм*, $n^{22}D$ 1,5925], при обработке которого разб. к-той (см. выше) в основном образовывался 3-дифенилметиленциклооктен (XX), полученный в чистом виде перегонкой над **XVIII**, выход 2,5 *г* (неочищ.), т. кип. 100° (в бане)/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,6192. Р-ция III с акролеином (при 0°) привела к α-(циклооктен-1-ил)-аллиловому спирту (XXI) (выход 62%, т. кип. 72—74°/0,15 *мм*, $n^{22}D$ 1,5080), который при обработке разб. к-той (аналогично родственным соединениям с низшими циклами) претерпевал перегруппировку и дал 2-аллилиденциклооктанол (XXII), выход 5,1 *г* (из 7,5 *г* **XXI**), т. кип. 80—82°/0,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5335. Строение **XXII** доказано окислением его CrO_3 в C_5H_5N в 2-аллилиденциклооктанон (XXIII) [выход 1,1 *г* (из 1,5 *г* XXII), т. кип. 76—78°/0,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,5508; ДНФГ (XXIV), т. пл. 225° (из этилацетата-CH_3OH)], последующим гидрированием над Pt (из PtO_2) в 2-*н*-пропилциклооктанол [выход 0,5 *г* (из 1,63 *г* **XXIII**), т. кип. 70—72°/0,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4770; ДНБ, т. пл. 78—79° (из петр. эф.)] и окислением CrO_3 в C_5H_5N в 2-*н*-пропилциклооктанон (XXV), т. кип. 69°/0,1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4590; ДНФГ (XXVI), т. пл. 133—134°. Для синтеза заведомого образца **XXV** 26 *г* N-*н*-бутил-N-нитрозоуретана прибавляют при 20—25° к перемешиваемой смеси 18,5 *мл* циклогептанона (**XXVII**), 17 *мл* CH_3OH и 0,3 *г* Na_2CO_3; образовавшийся 1-метокси-2-*н*-пропилциклооктанол-1 (выход 7 *г*, т. кип. 41°/0,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4571) (2 *г*) гидролизуют нагреванием (3 часа) при 80° со смесью 20 *мл* CH_3COOH и 2 *г* H_2SO_4 и последующим выдерживанием (3 дня) при $\sim 20°$ и получают **XXV**, выход 0,7 *г*. Взаимодействие III с кротоновым альдегидом привело к IV (выход 24%) и 1-(циклооктен-1′-ил)-бутен-2-олу-1 (XXVIII) (выход 46%, т. кип. 90—94°/0,4 *мм*, $n^{22}D$ 1,5075), при окислении CrO_3 в смеси C_6H_6 и C_5H_5N, давшему 1-(циклооктен-1′-ил)-бутен-2-он-1 (XXIX), выход 76%, т. кип. 105—107°/1,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5205; ДНФГ (XXX), т. пл. 233—234° (из этилацетата). При обработке разб. к-той **XXVIII** претерпел перегруппировку и образовал смесь, вероятно, 1-(циклооктен-1′-ил)-бутен-1-ола-3 (**XXXI**) и продукта его дегидратации (**XXXII-смесь**). Строение **XXXI** подтверждается ИК-спектром и окислением (смесь 2,2 *г* **XXXII**, 20 *г* MnO_2 и 200 *мл* петр. эфира встряхивают 3 дня) в (вероятно) 4-(циклооктен-1′-ил)бутен-3-он-2, выделенный в виде СК (**XXXIII**), т. пл. 181—182° (из сп.). Дегидратация **XXXII** перегонкой над $KHSO_4$ привела к смеси (**XXXIV-смесь**) 1-циклооктен-1′-ил)-бутадиена-1,3 и 1-(циклооктен-2-илиден)-бутена-2 (вывод сделан на основании ИК- и УФ-спектров), выход 49%. Смесь 105 *г* N-метил-N-нитрозоуретана, 56 *г* **XXVII**, 52 *мл* CH_3OH и 1 *г* Na_2CO_3 выдерживают ~ 12 час. и получают VI [выход (неочищ.) 40 *г*; ДНФГ (XXXV), т. пл. 167°] и циклононанон (**XXXVI**), выход (неочищ.) 5 *г*; ДНФГ (**XXXVII**), т. пл. 168°. Смесь 4 *г* **XXXVI**, 3,2 *г* C_6H_5CHO и 20 *мл* 0,1 *М* р-ра KOH в водн. спирте выдерживают при $\sim 20°$ и получают 2-бензилиденциклононанон (**XXXVIII**), т. кип. 90° (в бане)/10^{-5} *мм*, $n^{23}D$ 1,5792; ДНФГ (**XXXIX**), т. пл. 158° (из этилацетата-CH_3OH). К перемешиваемой смеси 130 *г* KOH, 130 *мл* воды, 600 *мл* CH_3OH и 220 *г* **XXVII** при 5—10° за 8 час. прибавляют 230 *г* N-метил-N-нитрозомочевины, выдерживают 12 час. при $\sim 20°$, нейтрализуют 35 *мл* CH_3COOH и получают **VI**, выход 32%. Восстановлением $LiAlH_4$ **VI** (15,4 *г*) переводят в циклооктанол, который дегидратируют перегонкой над **XVIII** и получают **IV**, выход 10 *г*. При селективном гидрировании *цис-цис*-циклооктадиена-1,5 над 5%-ным Pd/C и циклооктатетраена над 1%-ным $Pd/CaCO_3$ также образовался **IV**. Приведены ИК-спектры **I**, **II**, **IV**, **IX**, **XII**, **XIV**, **XXIX**, **XXXII** и **XXXIV** и УФ-спектры **VII**, **IX—XI**, **XIII—XVII**, **XIX—XXIV**, **XXVI**, **XXVIII—XXX**, **XXXII—XXXV**, **XXXVII—XXXIX** и смесей **XIII** с **XV** и **XIV** с **XVI**. Ч. 13 см. РЖХим, 1957, 41170. **В. А.**

46674. Ненасыщенные макроциклические соединения. III. Синтез циклогексадекатетраина-1,3,9,11 с помощью новой реакции циклизации. Зондхеймер, Амиэл (Unsaturated macrocyclic compounds. III. Synthesis of cyclohexadeca-1,3,9,11-tetrayne by a novel cyclization reaction. Sondheimer F., Amiel Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 5817—5820 (англ.)

При встряхивании на воздухе (6 час.) смеси 10 *г* октадиина-1,7 (I), 24 *г* Cu_2Cl_2, 38,4 *г* NH_4Cl и 100 *мл* воды, подкисленной конц. HCl (pH 3), с последующими экстрагированием и хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают гексаном), получен продукт линейной димеризации I — гексадекатетраин-1,7,9,15 (II), выход 57%, т. кип. 119—120°/0,1 *мм*, т. пл. 21—22° (из пентана), $n^{23}D$ 1,5205. Строение II подтверждено гидрированием над Pt (из PtO_2) в CH_3COOH, приведшим к *н*-гексадекану, т. кип. 276—278°/762 *мм*, т. пл. 17—18°, $n^{20}D$ 1,4355. В более жестких условиях (через смесь 25 *г* I, 50 *мл* спирта, 50 *г* Cu_2Cl_2, 80 *г* NH_4Cl, 215 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl пропускают 6 час. при 55° и перемешивании O_2), образовалась разделенная хроматографированием на Al_2O_3 смесь II (выход 45%), линейного тетрамера — дотриаконтаоктаина-1,7,9,15,17,23,25,31 (III) [выход 19%, т. пл. 93—94° (из водн. CH_3OH или из водн. сп.)], циклич. димера — циклогексадекатетраина-1,3,9,11 (IV) [выход 8%, т. пл. 160—162° (разл.; из петр. эф.)] и Cl-содержащего в-ва невыясненного строения, выход ~ 5%. Структура III и IV доказана гидрированием над Pt (из PtO_2) соответственно в *н*-дотриаконтан [т. пл. 70° (из эф.)] и циклогексадекан, т. пл. 60—61° (из CH_3OH). При попытке циклизации II в IV в описанных условиях (при 55°; см. выше) почти нацело вернулся исходный II и выделен лишь 1% III. В других условиях (6 час. барботируют O_2 через смесь 5 *г* II, 5 *г* Cu_2Cl_2, 8 *г* NH_4Cl, 180 *мл* спирта, 20 *мл* воды, 30 *мл* C_6H_6 и 0,05 *мл* конц. HCl при 55°) получены III (выход 31%) и неизмененный II, выход 51%. Таким образом, IV образуется непосредственно из I, а не через промежуточный II. Приведены УФ- и ИК-спектры II—IV. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 34308; 1958, 14378.

В. Андреев

46675. Ненасыщенные макроциклические соединения. IV. Окисление концевых диацетиленов в макроциклические тетраацетилены. Зондхеймер, Амиэл, Воловский (Unsaturated macrocyclic compounds. IV. The oxidation of terminal diacetylenes to macrocyclic tetraacetylenes. Sondheimer F., Amiel Y., Wolovsky R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6263—6267 (англ.)

Показано, что при окислении нонадиина-1,8 O_2 при 55° в водно-спирт. р-ре, подкисленном HCl, в присутствии Cu_2Cl_2 и NH_4Cl образуются: хлорид $C_{18}H_{22}Cl_4$ (I) (выход 5%, т. пл. 143—145°), циклооктадекатетраин-1,3,10,12 (II) [выход 2%, т. пл. 210—212° (из эф.)] и октадекатетраин-1,8,10,17 (III), выход 58%, т. пл. 21—22° (из пентана), $n^{26}D$ 1,5119. Окисление декадиина-1,9 в тех же условиях приводит к смеси хлорида (выход 30%, т. кип. 80—81°/0,2 *мм*), эйкозатетраина-1,9,11,19 (IV) [выход 60%, т. пл. 30—31° (из петр. эф.)] и тетраконтаоктаина-1,9,11,19,21,29,31,39 (V), выход 3%, т. пл. 59—61° (из петр. эф.). При аналогичном окислении гептадиина-1,6 получена смесь хлорида (выход 5%), тетрадекатетраина-1,6,8,13 (VI) (выход 26%, т. кип. 110—111°/0,7 *мм*), циклотетрадекатетраина-1,3,8,10 (VII) [выход 12%, т. разл. (со взрывом) 115—120°] и октакозаоктаина-1,6,8,13,15,20,22,27 (VIII), выход 18%, т. пл. 60—61° (из петр. эф.), а при окислении гексадиина-1,5 — смесь двух хлоридов, додекатетраина-1,5,7,11 (IX) [выход 28%, т. пл. 98—100° (из пентана)] и тетракозаоктаина-1,5,7,11,13,17,19,23 (X), выход 20%, т. пл. 167—168° (из петр. эф.). Полученные соединения разделяют хроматографированием на Al_2O_3. Строение полученных хлоридов не выяснено, а строение углеводородов II—X установлено на основании их спектров, а также гидрированием над Pt (из PtO_2) соответственно в циклооктадекан (XI), т. пл. 71—72° (из сп.), *н*-октадекан, т. пл. 27—28°, *н*-эйкозан, т. пл. 36—37° (из сп.), *н*-тетраконтан, т. пл. 80—81° (из сп.), *н*-тетрадекан, т. пл. 5,5°, т. кип. 250—251°/754 *мм*, циклотетрадекан, т. пл. 51—52° (из CH_3OH), *н*-октакозан, т. пл. 60—61° (из сп.), *н*-додекан, т. пл. —10°, т. кип. 215—216°/762 *мм*, и *н*-тетракозан, т. пл. 49—50° (из CH_3OH). УФ-спектры тетрадекадиина-6,8, II и циклогексадекатетраина-1,3,9,11 (XII) очень близки, тогда как в спектре VII положения максимумов смещены в длинноволновую область. Это различие авторы объясняют электронным взаимодействием между диацетиленовыми цепями в VII, тогда как в II и XII такого взаимодействия нет вследствие пространственной удаленности цепей. Этим же объясняется нестойкость VII при нагревании по сравнению с II и XII. Молекула VII, подобно циклогексану, может существовать в форме «кресла» или «ванны». Рентгенографически установлено, что молекула имеет центр симметрии и, следовательно, существует в форме «кресла». Приведены УФ-спектры I, II, IV—X, кривые УФ-спектров II, VII, XII, ИК-спектры II—VI, VIII—XI.

С. Поддубная

46676. Ненасыщенные макроциклические соединения. V. Макроциклические полиацетилены. Зондхеймер, Амиэл, Воловский (Unsaturated macrocyclic compounds. V. Large ring poly-acetylenes. Sondheimer Franz, Amiel Yaacov, Wolovsky Reuven), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4247—4248 (англ.)

Показано, что при нагревании нонадиина-1,8 (I), октадиина-1,7 (II), гептадиина-1,6 (III) и гексадиина-1,5 (IV) с $(CH_3COO)_2Cu$ в C_5H_5N образуются циклич. ди-, три-, тетра-, пента-, гексамеры и высшие циклич. полиацетилены; смесь разделяют хроматографированием на Al_2O_3. Циклич. строение полученных в-в подтверждается отсутствием ацетиленового H (ИК-спектр; не дают осадка с $AgNO_3$) и концевых CH_3-групп (ИК-спектр) в продуктах гидрирования. Получены следующие соединения (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, продукт гидрирования, т. пл. в °C): из I — C_{18}-тетраин, 10, 210—212, —, —; C_{27}-гексаин, 13, 125—126, $C_{27}H_{54}$, 47—48; C_{36}-октаин, 11, 135—136, $C_{36}H_{72}$, 70—71; C_{45}-декаин, 4, 144—145, $C_{45}H_{90}$, 78,5—79; C_{54}-додекаин, 4, 144—145, $C_{54}H_{108}$, 90—91°; из II — C_{16}-тетраин, 9, 162—163, —, —; C_{24}-гексаин, 14, 173—174, $C_{24}H_{48}$, 46,5—47; C_{32}-октаин, 8, 154—155, $C_{32}H_{64}$, 58—59; C_{40}-декаин, 9, 155—157, $C_{40}H_{80}$, 74—75; из III — C_{21}-гексаин, 3, 174—175, $C_{21}H_{42}$, 63—64; C_{28}-октаин, 4, 213—214, $C_{28}H_{56}$, 47—48; из IV — линейный димер, 9, 98—99, —, —; C_{18}-гексаин, 6, —, $C_{18}H_{36}$, 72—73; C_{24}-октаин, 6, —, $C_{24}H_{48}$, 46—47; C_{30}-декаин, 6, —, $C_{30}H_{60}$, 57—58; C_{42}-тетрадекаин, —, —, $C_{42}H_{84}$, 75—76.

С. Поддубная

46677. Производные бицикло-[1,2,2]-гептана. III. 2-ацилбицикло-[1,2,2]-гептены-2 и некоторые их реакции. Кочетков Н. К., Хорлин А. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3182—3189

Изучено дегидрохлорирование 2-ацил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептанов (ХБЦГ) и некоторые р-ции образующихся 2-ацилбицикло-[1,2,2]-гептенов-2 (БЦГ). Синтез ХБЦГ осуществлялся путем диеновых конденсаций циклопентадиена (I) с соответствующим алкил- и арил-β-хлорвинилкетонами и последующим гидрированием аддуктов над 6%-ным $Pd/BaSO_4$ в ацетоне в котором поглощение H_2 происходит значительно быстрее, чем в других р-рителях и вследствие этого уменьшается гидрогенолиз Cl-атома; выходы ХБЦГ

при этом составляют 90—95% (при загрузках 0,3—0,5 моля). Дегидрохлорирование ХБЦГ проводилось кипячением их в C_6H_6 с $(C_2H_5)_3N$ и строение получающихся БЦГ подтверждено гидрированием и УФ-спектрами их 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ). Активность двойной связи в БЦГ аналогична ее активности в обычных α,β-непредельных кетонах: они легко присоединяют амины и вступают в р-цию Михаэля. 5 *г* *n*-толил-β-хлорвинилкетона в 5 *мл* петр. эфира и 5,3 *г* I выдерживают ~24 часа при ~20° и получают 2-*n*-толуил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептен-5, выход 75%, т. пл. 91,5—92° (из этилацетата). Аналогично приготовляют 2-*n*-хлорбензоил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептен-5 (II) [выход 80%, т. пл. 94,5—95° (из этилацетата)] и (в этилацетате) 2-*n*-нитробензоил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептен-5, выход 76%, т. пл. 147—148° (из лед. CH_3COOH). Гидрирование II над $Pd/BaSO_4$ (см. выше) привело к 2-*n*-хлорбензоил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептану (III), выход колич., т. пл. 109—109,5° (из сп.). Смесь 40 *г* 2-ацетил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептана, 60 *мл* C_6H_6, 100 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и небольшого кол-ва гидрохинона осторожно кипятят 20—25 час. и получают 2-ацетилбицикло-[1,2,2]-гептен-2 (IV), выход 50%, т. кип. 76—78°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4992, d_4^{20} 1,0102; ДНФГ (V), т. пл. 153° (из лед. CH_3COOH). Аналогично приготовляют 2-пропионилбицикло-[1,2,2]-гептен-2 (VI) [выход 77,4%, т. кип. 59—60°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950, d_4^{20} 0,9965; ДНФГ (VII), т. пл. 145,5—146° (из лед. CH_3COOH)] и 2-бутироилбицикло-[1,2,2]-гептен-2, выход 74,2%, т. кип. 82—84°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915, d_4^{20} 0,9861; ДНФГ (VIII), т. пл. 129—130° (из лед. CH_3COOH). Смесь 20 *г* 2-бензоил-3-хлорбицикло-[1,2,2]-гептана и 80 *мл* $(C_2H_5)_3N$ кипятят 10 час., фильтруют, маточный р-р упаривают досуха, остаток выливают в 2%-ную H_2SO_4 и через 1—2 часа получают кристаллич. в-во с т. пл. 58—61° (15 *г*), которое растворяют в эфире, охлаждают до −70° и получают в осадке 2-бензоилбицикло-[1,2,2]-гептен-2 (IX) [выход 46,5%, т. пл. 80—81° (из эф. или ацетона)], а в маточном р-ре (после упаривания и кристаллизации остатка из ацетона) предельное в-во невыясненного строения (X) [выход 20%, т. пл. 131—132° (из сп.)], которое, возможно, является димером IX. Аналогично из 0,70 *г* III синтезируют 2-*n*-хлорбензоилбицикло-[1,2,2]-гептен-2 (выход 60%, т. пл. 87,5—88,5° (из эф. при −70°)), а из маточного р-ра выделяют 0,05 *г* предельного в-ва с т. пл. 103—123°, строение которого не исследовалось. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,1 *г* Na) в 25 *мл* спирта прибавляют 12 *г* малонового эфира и 6,9 *г* IV (т-ра смеси самопроизвольно повышается до 60—70°), нагревают 6 час. при 50—60° и получают 2-ацетилбицикло-[1,2,2]-гептил-(3)-малоновый эфир, выход 78,6%, т. кип. 157—160°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4720; ДНФГ, т. пл. 130—131° (из сп.). Смесь 7 *г* VI и 20 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ осторожно кипятят 6 час. и получают 2-пропионил-3-диэтиламинобицикло-[1,2,2]-гептан, выход 74,1%, т. кип. 89—90°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4805, d_4^{20} 0,9440; хлоргидрат, выход 97%, т. пл. 141,5—142,5°; йодметилат, т. пл. 143—144°. Для доказательства строения IX его гидрируют над $Pd/BaSO_4$ в эфире и получают 2-бензоилбицикло-[1,2,2]-гептан [выход 1,1 *г* (из 1,4 *г* IX), т. кип. 155—158°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5540; ДНФГ, т. пл. 155—156° (из лед. CH_3COOH)], синтезированному также заведомым путем — диеновой конденсацией I с фенилвинилкетоном (выход 2-бензоилбицикло-[1,2,2]-гептена-5 80%, т. кип. 135—136°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5660) с последующим гидрированием над $Pd/BaSO_4$, выход 96,7%. Приведены УФ-спектры V и VII—X. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 1235. В. Андреев

46678. Получение ксилолов деалкилированием и сопряженным алкилированием ароматических углеводородов в присутствии синтетических алюмосиликатов. Топчиев А. В., Мамедалиев Г. М., Докл. АН СССР, 1957, **117**, № 6, 1007—1009

Пропускание смеси сольвента коксогазового произ-ва, содержащего в основном смесь полиалкилбензолов (фракция 149—195°), и толуола в соотношении 1 : 2 (по весу), над синтетич. алюмосиликатным катализатором при 480° и 15 *ат* приводит к катализату (выход 88%), который содержит 28% смеси ксилолов, 7% C_6H_6 и 48% толуола. Спектральный анализ ксилольной фракции показал содержание в ней 25% *n*-, 45—50% *м*- и 20—25% *о*-ксилола и не более 2—3% этилбензола. При атмосферном давлении кол-во ксилола в катализате снижается до 9,37%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 68786. В. Беликов

46679. Исследование непредельных углеводородов. Сообщение IV. Синтез толуола. Котляревский И. Л., Занина А. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1719—1722

Винилизопропенилацетилен (I), полученный дегидратацией диметилвинилэтинилкарбинола, ароматизируется, превращаясь в толуол (II) при 40° над Cr_2O_3/Al_2O_3 (1 : 4) [К-1] с выходом 28,2% и при 450° над $MgO/Cr_2O_3/Al_2O_3$ (1 : 9 : 40) [К-2] с выходом 11% (при других т-рах выходы ниже). Если предварительно частично гидрировать I над скелетным Ni (при 760 *мм* или 20—30 *ат*), то выход II повышается, особенно с К-2 (приведены т-ра ароматизации, число присоединенных молей H_2 на 1 моль I, выход II для К-1 в %, то же для К-2): 450°, 1, 28,7, 38,2; 500°, 2, 27, 43; 550°, 3, —, 51,5. А. Кост

46680. Изопропилирование бензола в присутствии безводного хлористого алюминия и третичных оснований. Драховцаль (Die Isopropylierung von Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid und tertiären Basen. Drahowzal F.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 842—846 (нем.)

Исследовались комплексы $C_5H_5N \cdot AlCl_3$ (I), $(C_2H_5)_3N \cdot AlCl_3$ (II) и $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot AlCl_3$ (III) как катализаторы при синтезе кумола (IV) из C_6H_6 и *изо*-C_3H_7Cl (V). С чистыми I—III р-ция не идет, но при некотором избытке $AlCl_3$ получены хорошие выходы IV. При термостатировании (35°) и проведении р-ции в токе N_2 данные хорошо воспроизводятся. В случае III получено 85,7% IV, но побочно образуется кристаллич. фиолетовый. С I выход IV до 78%, а остальное преимущественно диизопропилбензол (VI). Лучше всего идет процесс при соотношении: 4 моля C_6H_6, 1,2 моля V, 0,4 моля $AlCl_3$ и 0,32—0,36 моля $(C_2H_5)_3N$, когда получается 80—88% IV и 7—11% VI. Применение II снижает кол-во побочных продуктов. А. Кост

46681. Синтез некоторых алкилбензолов и алкилциклогексанов состава C_{14} — C_{15}. Петров А. Д., Захаров Е. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 2990—2993

Синтезированы $ArC(CH_3)_2CH_2CR(CH_3)_2$ (I), где всюду а R = H и б R = CH_3, конденсацией ArMgBr (II) с $ClC(CH_3)_2CH_2CR(CH_3)_2$ (III) в эфире или *н*-гептане (IV) при ~ 20°. Выход I в IV в несколько раз выше, чем в эфире; предполагается, что в эфирном р-ре степень отщепления HCl от III выше вследствие образования оксониевых соединений. Получен также в аналогичных условиях $C_6H_5CH(CH_3)C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ (V) из $C_6H_5CHBrCH_3$ (VI) и IIIa. I и V гидрированием над Ni в автоклаве при 180—200° и 130 *ат* H_2 превращены в соответствующие алкилциклогексаны (VIIa, б) и (VIII). К II (из 172 *г* *n*-$BrC_6H_4CH_3$ в эфире) прибавляли 137 *г* IIIa в эфире и через 6 час. разлагали 5%-ной HCl. В другом опыте после приготовления гриньярова реактива [из 93 *г* II (Ar = 4-Br-1,3-$(CH_3)_2$-C_6H_2] эфир был отогнан и добавлено 200 *мл* IV и 69 *г* IIIa в 100 *мл* IV; получено 12 *г* соответствующего Ia. Аналогично получены другие I. Приведены Ar в Ia,

выход Ia в % при проведении р-ции в эфире и в IV, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. кип. в °С соответствующего VIIa, т-ра застывания в °С VIIa, $n^{20}D$ и d_4^{20}: n-$CH_3C_6H_4$, 10, —, 75—77/2, 1,5003, 0,8813, 85/4, —95 (стекло), 1,4550, 0,8246; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 4, —, 115—117/13, 1,5013, 0,8802, 115/12, —80 (стекло), 1,4589, 0,8321; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 5, 12, 131/28 (107—108/8), 1,5021 (1,5008), 0,8837 (0,8811), 107/8, —80 (стекло), 1,4598, 0,8340; Iб и VIIб (данные те же): n-$CH_3C_6H_4$, 0, 4, 111—113/9, 1,5094, 0,8934, 102/5, —72 (стекло), 1,4580, 0,8366. Наряду с указанным Iб получено также ~30% *мезо*-2,3-дифенилбутана, т. пл. 123—125°. Приведены те же данные для V и VIII: 4, 16, 133—135/23 (106—107/4), 1,5088, (1,5050,), 0,8970 (0,8936), 129/15, —84 (стекло), 1,4636, 0,8442. В скобках приведены данные для продуктов, полученных в гептане. IIIa, т. кип. 46,5°/41 *мм*, $n^{20}D$ 1,4180, d_4^{20} 0,8554, получен из $(CH_3)_2CHCH_2COH(CH_3)_2$ и HCl-газа при 0°. VI, т. кип. 71°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5482, d_4^{20} 1,3490, получен по методу (РЖХим, 1955, 45839). IIIб, т. кип. 54°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4382, d_4^{20} 0,8914, получен насыщением HCl-газом при —15° $(CH_3)_2C{=}{=}CHC(CH_3)_3$. Во всех опытах, кроме I и VII, получено до 70% олефинов и углеводород — продукт восстановления II. Г. Крюкова

46682. Получение и строение диарилметанов. Глазер, Дамен (Herstellung und Struktur von Diarylmethanen. Glaser Fritz, Dahmen Heribert), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 24, 822—826 (нем.)

Нагреванием параформа и толуола с $AlCl_3$ по описанной методике (Frankforter Geo. B., Kokatnur. V. R., J. Amer Chem. Soc., 1914, 36, 1533) получена с выходом 62% смесь изомерных дитолилметанов (I), т. кип. 136°/5 *мм*, 287°/760 *мм*, т. пл. 22—29°. Аналогично из $C_6H_5C_2H_5$ получен $(C_2H_5C_6H_4)_2CH_2$, выход 39,5%, т. кип. 175°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5590, d^{20} 0,9902; из кумола — диизопропилдифенилметан, выход 27% (очищен хроматографией на Al_2O_3), $n^{20}D$ 1,5561, d^{20} 0,9799. I состоит преимущественно из *м*,*о*′-изомера, что доказано окислением до *м*,*о*′-дитолилкетона, наряду с которым выделены *п*,*п*′-изомер (IIa) и следы *п*,*м*′-(IIб) и *о*′*о*-дитолилкетонов (IIв), что подтверждено ИК-спектрами; *п*,*о*′-изомер (IIг) не установлен. Для синтеза чистого IIa получен по Гаттерману n-$CH_3C_6H_4CHO$, который при действии n-$CH_3C_6H_4MgBr$ после разгонки дал *п*,*п*′-дитолил, т. пл. 121°, и за счет самоокисления IIa, т. пл. 95°, n-нитрофенилгидразон, т. пл. 159°, оксим, т. пл. 162°. При кипячении IIa 40 час. с P и HJ образуется *п*,*п*′-дитолилметан, т. кип. 110°/2 *мм*, т. пл. 27°, $n^{27}D$ 1,5561. Аналогично синтезированы IIб, т. пл. 81°, и IIг, т. кип. 150—195°/2 *мм*, при восстановлении которых получены *п*,*м*′- и *п*,*о*′-дитолилметаны, т. кип. соответственно (при 2 *мм*) 106° и 103°, $n^{20}D$ 1,5682 и 1,5732. Действием o-$CH_3C_6H_4MgBr$ на o-$CH_3C_6H_4CN$ синтезирован IIв, т. пл. 72°, который восстановлен до *о*,*о*′-дитолилметана, т. кип. 105°/2 *мм*, т. пл. 31°, $n^{31}D$ 1,5709. А. Кост

46683. Алкилирование бромбензола пропиленом в присутствии синтетических алюмосиликатов. Бабаханов Р. А., АзәрбССР Элмләр Акад. аспирантларынын 5 Элми конфрансынын, әсәрләри, Тр., 5-й Научн. конференции аспирантов АН АзербССР, Баку, АН АзербССР, 1957, 39—44

Изучена р-ция алкилирования C_6H_5Br (I) пропиленпропановой фракцией пирогаза в присутствии синтетич. алюмосиликатов. Оптимальные условия процесса: 350°, давление 40 *ат*, объемная скорость 0,5 *л/час* и мол. соотношение I к C_3H_6 4 : 1. Полученный алкилат содержит 20% $BrC_6H_4CH(CH_3)_2$ (II). Наряду с II получены n-$Br_2C_6H_4$ (III) и другие побочные продукты, образующиеся, по-видимому, по схеме: $2I \rightarrow III + C_6H_6$; $C_6H_6 + C_3H_6 \rightarrow C_6H_5C_3H_7$; $n \cdot C_3H_6 + 2H \rightarrow n \cdot C_3H_8$. Г. Крюкова

46684. Каталитическое алкилирование фенола метиловым спиртом. Самсонова И. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2697—2699

Смесь фенола (I) с CH_3OH (II) при 350, 420 и 500° над глиной-гумбрин (соотношение I : II = 1 : 6 моля, скорость подачи смеси 0,08—0,1 час$^{-1}$) образует алкилированные фенолы (АФ) (смесь крезолов, ксиленолов и более сложных высококипящих продуктов) и нейтр. продукты (НП) р-ции. Выход АФ 68% (при 500°); оптимальный выход НП 23% (при 420°). Смесь АФ, полученная при 350°, содержит 32% *о*-крезола (III); при 420° — смесь III и *м*-крезола; при 500° — немного III и 3,5-диметилфенола. АФ анализировали методом арилирования. В НП найдены спирт, вода, анизол (60,8% от веса НП), *о*-метиланизол (IV) и гексаметилбензол (максим. выход 14% получен при 500°). Кол-во IV во всех случаях незначительное. Через 18 час. катализатор терял свою активность на 30%. Г. Крюкова

46685. Алкилирование производных бензола в присутствии металлического алюминия. Азатян В. Д., Айкакан ССР Гитутюннери Академиа. Зекуйцнер, Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 5, 235—242 (рез. арм.)

Применение металлич. Al для алкилирования ароматич. углеводородов галоидалкилами без его предварительной активации и без добавления промоторов распространено на C_6H_5Cl, C_6H_5Br, C_6H_5OH, $C_6H_5OCH_3$ и $C_6H_5OC_2H_5$. В качестве галоидалкилов применены: 1,3-дихлорбутен-2 (I), $н$-C_4H_9Br и $C_6H_5CH_2Cl$. Алкилирование проведено по методике, описанной ранее (Азатян В. Д., Докл. АН СССР. 1948, 59, 901; Изв. АН АрмССР, Серия физ.-мат. и естеств. наук, 1946, № 8, 81). Из 0,5 моля C_6H_5Cl, 0,1 моля $C_6H_5CH_2Cl$ и 0,00074 *г-атома* Al получено 6,8 *г* $C_6H_5CH_2C_6H_4Cl$, т. кип. 156—156,5°/15,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5689, d_4^{20} 1,1045, и 5,1 *г* $(C_6H_5CH_2)_2C_6H_3Cl$, т. кип. 243—246,5°/14,5 *мм*. Аналогично из C_6H_5Br и $н$-C_4H_9Br получено 17,5 *г* 4-$C_4H_9C_6H_4Br$, т. кип. 105—109°/13 *мм*. Из 0,15 моля C_6H_5OH, 0,09 моля I и 0,0037 *г-атома* Al получен *п*-хлоркротилфенол (II) с выходом 39,26%. При взаимодействии 0,274 моля $C_6H_5OCH_3$ с 0,05 моля I и 0,02 *г* Al в ходе р-ции на дне колбы собирается масло, представляющее собой комплексное соединение (КС). В результате р-ции выделено 6,25 *г* 4-$ClCH_2CH{=}CHCH_2C_6H_4OCH_3$ (низкокипящий изомер), т. кип. 146—146,5°/22 *мм*, $n^{20}D$ 1,5360, d_4^{20} 1,0988; общий выход продуктов алкилирования 87,2%. Применение КС в качестве катализатора при алкилировании C_6H_5OH I приводит к получению II с выходом 48,47%; общий выход продуктов алкилирования 74,65%. Из $C_6H_5OC_2H_5$ и $C_6H_5CH_2Cl$ получен $C_6H_5CH_2C_6H_4OC_2H_5$-4 с выходом 80% при общем выходе 92,5%. В. Беликов

46686. Некоторые реакции 4-метоксидифенила. Линелл, Смит (Certain reactions of 4-methoxydiphenyl. Linnell W. H., Smith H. J.), J. Chem. Soc, 1958, Febr., 908—910 (англ.)

При хлорметилировании 4-метоксидифенила (I) образуется хлорметильное производное, которое переведено в 4-метоксидифенилил-3-уксусную к-ту (II). Формилирование I дает 4-метокси-3-формилдифенил (III), который окислен в соответствующую к-ту (IV). При обработке IV по Арндту — Эйстерту получается II. 17,85 *г* I, 2 *г* параформа, 25 *мл* CH_3COOH, 28 *мл* конц. HCl, 13,5 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и 50 *мл* петр. эфира кипятят 20 час. и извлекают $CHCl_3$, получают 17,1 *г* в-ва с т. пл. 78,5—83°, 8,3 *г* которого в 70 *мл* спирта кипятят 13 час. с р-ром 6 *г* KCN в 8 *мл* воды, подщелачивают KOH и кипятят еще 22 часа. Получают 4,35 *г* II, т. пл. 169—169,5° (из водн. сп.); амид, т. пл. 181,5—181,8°; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 131,5° (из сп.). Через смесь 46,8 *г* $Zn(CN)_2$, 5 *г* KCl, 36,8 *г* I и 220 *мл* C_6H_6 пропускают сухой HCl 2,5 часа, прибав-

ляют 40 *г* $AlCl_3$ и пропускают HCl еще 4 часа при 40—50°. Отделяют бензольный слой, добавляют HCl (к-та) и кипятят еще 1 час. Получают **III**, т. пл. 76,5—77°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 230—231,5°; семикарбазон, т. пл. 239,5—240°. 2,6 *г* **III** окисляют щел. $KMnO_4$ и получают 2,1 *г* **IV**, т. пл. 170—170,5° (из эф.). Деметилирование **IV** дает 4-оксидифенилил-3-карбоновую к-ту, т. пл. 214—214,5° (из циклогексана); метиловый эфир, т. пл. 93—94°. В. Беликов

46687. Галоидирование триметилового эфира пирогаллола и аналогичных систем. Фридман, Гинзбург (Halogenation of pyrogallol trimethyl ether and similar systems. Friedman Dvora, Ginsburg David), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 16—17 (англ.)

Исследовано галоидирование пирогаллола (**I**) и его 1,3-диметилового (**Iа**) и триметилового (**Iб**) эфиров *трет*-бутилгипохлоритом (**II**) и N-хлор-(**III**) или N-бром-(**IV**)-сукцинимидами. **Iб** хлорируется 1 молем **II** в кипящем CCl_4 в 4-хлорпроизводное (**V**), выход 84%, т. кип. 146°/22 *мм*; 2 или 3 моля **II** хлорируют **Iб** в 4,6-дихлорпроизводное (**VI**), т. кип. 80°/0,1 *мм*, с выходами 88 и 94% соответственно; при применении в тех же условиях 1 моля **III** в присутствии каталитич. кол-ва перекиси бензоила также образуется **V**, выход 85%; при 2 моля **III** получается смесь **V**, выход 65%, и 4,5,6-трихлорпроизводного **Iб**, выход 18%, т. кип. 112°/0,5 *мм*; а при 3 молях **III** — только **VI**, выход 75%. При бромировании **Iб** 1, 2 или 3 молями **IV** в кипящем CCl_4 (6, 3 и 17 час. соответственно) образуются 4-бром- (выход 70%, т. кип. 97°/0,5 *мм*), 4,6-дибром-(**VII**) (выход 80%, т. кип. 90°/0,05 *мм*) и 4,5,6-трибром- (выход 24%, т. кип. 149°/0,4 *мм*)-производные **Iб**, причем в последнем случае получается также **VII**, выход 49%. При р-ции **Iа** с 1 молем **III** (15 мин.) образуется (далее в скобках указаны выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): 4-хлорпроизводное (71, 87/0,05); с 2 или 3 молями **III** — 4,5,6-трихлорпроизводное (48 и 82 соответственно, 119), а с 1, 2 или 3 молями **IV** — 4-бром- (55, 88/04), 4,6-дибром- (50, 127—128) и 4,5,6-трибром- (40, 134)-производные **Iа**. **I** бромируется 1, 2 или 3 молями **IV** в кипящем эфире (2—3 часа) соответственно в 4-бром- (37, 119—120), 4,6-дибром- (13, 155) и 4,5,6-трибром-(5, 168)-пирогаллолы; при обработке **I** 1, 2 или 3 молями **III** (3, 4 и 20 час.) получены соответствующие 4-хлор- (52, 144—145), смесь 4-хлор- (9) с 4,6-дихлор (**VIII**) (13, 129) и смесь 4,6-дихлор- (13) и 4,5,6-трихлор- (22, 177) -пирогаллолов. Строение **VIII** подтверждено превращением в триметиловый эфир 4,6-дихлор-5-нитропирогаллола, т. пл. 103°. Л. Щукина

46688. Получение и превращение гидроперекиси *п*-диэтилбензола. Сергеев П. Г., Сладков А. М., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 12, 3349—3353

При автоокислении *п*-диэтилбензола (**I**) была выделена гидроперекись $n\text{-}C_2H_5C_6H_4CH(CH_3)OOH$ (**II**) и $n\text{-}C_2H_5C_6H_4COCH_3$ (**III**). Строение **II** подтверждено превращением в **III** (при нагревании) и восстановлением до $n\text{-}C_2H_5C_6H_4CH(OH)CH_3$ (**IV**). Под влиянием следов H_2SO_4 **II** экзотермично распадается с образованием *п*-этилфенола (**V**) и, предположительно, CH_3CHO. Действием $AlCl_3$ и $(CH_3CO)_2O$ на этилбензол с выходом 88% получен **III**, который по Кижнеру превращен в **I**, т. кип. 70°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4947, d_4^{20} 0,860. Через 130 *г* **I** при 110° пропускали воздух со скоростью 2 *л/мин*. Для инициирования р-ции добавлено 0,15% бензоата Ni. Через 18 час. массу при 5° вылили в водн. NaOH. Из щел. слоя подкислением CO_2 выделено 29 *г* **II**, $n^{24}D$ 1,5225. Из органич. слоя выделено 12,5 *г* **I** и 95 *г* **III**. После нагревания (3 часа, 130°) 3 *г* **II** в 20 *мл* $(CH_3)_3C\text{-}C_6H_5$ выделено 2,4 *г* **III**. При восстановлении 7,6 *г* **II** действием 1 *г* $LiAlH_4$ получено с выходом 80% **IV**. К р-ру 5 *г* **II** в 25 *мл* C_6H_6 при 10° добавлена 1 капля конц. H_2SO_4, через 1 час выделено 3 *г* **V**. А. Кост

46689. Окисление пирокатехина. II. Ход окисления пирокатехина в щелочной среде. Эттель, Поспишил (Oxydace pyrokatechninu. II. Průběh oxydace pyrokatechinu v alkalickém prostředí. Ettel Viktor, Pospíšil Jan), Chem. listy, 1957, **51**, № 6, 1153—1158 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1624—1631 (нем.; рез. русск.)

Для получения высоких выходов 2,5-диокси-1,4-бензохинона (**I**) при окислении пирокатехина (**II**) кислородом необходим в качестве среды высокопроцентный р-р KOH в водн. спирте или CH_3OH. **I** образуется также в малом кол-ве при окислении кислородом 1,2-бензохинона, но не образуется при окислении гидрохинона или оксигидрохинона, что, по-видимому, показывает, что 2-оксибензохинон-1,4 не является промежуточным при окислении **II**. Другие окислители (H_2O_2, $K_2S_2O_8$, Ag_2O затем O_2) дают **I** со значительно более низкими выходами, чем O_2. К р-ру KOH (225 *г/л*) в 75%-ном спирте (или CH_3OH), насыщ. O_2, при 40° постепенно добавляют 10%-ный р-р **II**, выход **I** ~ 65% (подробнее см. сообщение I, РЖХим, 1958, 14391). В процессе окисления **II** в **I** при разбавлении спирт. р-ра водой увеличивается кол-во образующихся соединений с активным O и уменьшается выход **I**. Калийная соль **I** (**III**) в щел. среде весьма устойчива к окислению. Приведены УФ-спектры **I**, **III**, ряда продуктов разложения и некоторых фракций гуминовых к-т, являющихся побочными продуктами при получении **I**. J. Plešek

46690. Синтез и реакции моно- и диимидохинонов. Адамс, Рейфшнейдер (The synthesis and reactions of quinone mono- and di-imides. Adams Roger, Reifschneider Walter), Bull. Soc. chim. France, 1958, № 1, 23—65 (англ.)

Обзор. Библ. 65 назв.

46691. Выделение β-дикетонов в реакции Костанецкого. Ежмановская, Михальская (Isolation of β-diketones in the Kostanecki reaction. Jerzmanowska Z. I., Mrs, Michalska M. J., Mrs), Chemistry and Industry, 1958, № 5, 132 (англ.)

При конденсации 2-окси-6-метоксиацетофенона с бензойным и анисовым ангидридами в присутствии $(C_2H_5)_3N$ получены соответственно 2-окси-6-метоксидибензоилметан (**I**), выход 11%, т. пл. 96—98°, и 2-окси-6,4'-диметоксидибензоилметан (**II**), выход 18,5%, т. пл. 122—123°. Выделение **I** и **II** подтверждает предложенный ранее (Baker W., J. Chem. Soc., 1933, 1388; Dunne и др., J. Chem. Soc., 1950, 1252) механизм р-ции Костанецкого — Робинсона в синтезе флавонов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36322. Г. Воробьева

46692. Реакция Фриделя — Крафтса между этиленом и бензоилхлоридом. Мацумото, Хата, Нисида (Friedel — Crafts reaction of ethylene with benzoyl chloride. Matsumoto Takechi, Hata Kunio, Nishida Tosniaki), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 106—107 (англ.)

При действии этилена на C_6H_5COCl в присутствии $AlCl_3$ получается β-хлоризовалерофенон (**I**), который легко отщепляет HCl и превращается в сенециофенон (1-фенил-3-метилбутен-2-он-1) (**II**). Гидрирование **II** над Pd/C дает изовалерофенон; озонирование **II** приводит к ацетону и фенилглиоксиловой к-те. **II** получен также при конденсации C_6H_6 с $(CH_3)_2C{=}CHCOCl$. Осторожно нагревают 20 *г* C_6H_5COCl и 28 *г* $AlCl_3$, охлаждают, прибавляют 80 *мл* $Cl_2HCCHCl_2$ и пропускают 20 час. при 0—5° сухой этилен. Выливают на лед и HCl и выделяют **I**, т. кип. 120°/4 *мм*. **I** вскоре темнеет и вторичная его перегонка дает **II**, т. кип. 102—104°/4 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (из сп.).

Если I не выделять, а обрабатывать его разб. NaOH, сразу получают II с выходом 30—50%. Из 11,5 *г* C_6H_5COCl и 13,1 *г* $AlCl_3$ аналогично получают 5,1 *г* $C_6H_5COCH{=}CH_2$ и 2,5 *г* II. При использовании 2 молей $AlCl_3$ образуется смола. В. Беликов

46693. Диэтиниларены. Ходкевич, Кадьо, Вильмар (Diéthynyl-arènes. Chodkiewicz Wladyslaw, Cadiot Paul, Willemart Antoine), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 23, 2061—2062 (франц.)

Действием 2 молей HC≡CX (где X = Na (Ia) или другой щел. металл) на 1 моль *n*-бензохинона (II), антрахинона (III) или фенантренхинона (IV) получены через промежуточные монопроизводные (V—VII) соответствующие диоксидиэтинилпроизводные (VIII—X) (ср. РЖХим, 1957, 57460). Наряду с VIII (выход 25—30%, т. пл. 196°) образуется гидрохинон с выходом до 50%. Этинилированием III получен IX с выходом 95%, т. пл. 206°, при применении в качестве р-рителя N-метилпирролидона или $HCON(CH_3)_2$ (—30°, несколько часов), а при действии 1 моля Ia на 1 моль III (от —50 до —60°, не более 1 часа) получен VI с выходом 40%, т. пл. 235°. В аналогичных условиях IV дает

V–XI $(C_6H_5)_2C(OH)C{\equiv}C–C_6H_4–C{\equiv}CC(OH)(C_6H_5)_2$ XII–XIII

V–VII R, R′ = O, R″ = OH, R‴ = C ≡ CH; **VIII, IX** R = R″ = = C ≡ CH, R′ = R‴ = OH; **X, XI** R = R″ = C ≡ CH, R′ = = R‴ = H

X с выходом 60%, т. пл. 202°, наряду с другими неидентифицированными продуктами. Восстановлением VIII—IX $SnCl_4$ получены соответствующие диэтиниларены (X—XI). Приведены в-во, т-ра р-ции в °C, выход в % и т. пл. в °C: X, 40, 50, 96; XI, 10—20, 80, 170—180 (разл.). X—XI конденсируются с кетонами, напр., с $(C_6H_5)_2CO$, и образуют гликоли (XII—XIII). Из X получен XII, выход 95%, т. пл. 220°; из XI получен XIII, выход 95%, т. пл. 256°. Приведены $\lambda_{(макс)}$ X и XI. Г. Крючкова

46694. Конденсация цианистого бензила с α-замещенными галоидопроизводными циклогексана. Альберт (Condensarea cianurii de benzil cu derivaţii halogenaţi ai ciclohexanului substituiţi in α. Albert F.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 14, 95—99 (рум.; рез. русск., франц.)

Синтезированы соединения типа $C_6H_5CH(CN)C_6H_{10}R$-*o* (I) по ранее описанной методике конденсацией $C_6H_{10}XR$-*o* (II) (X = J, R = OC_2H_5, NO_2, $OCOCH_3$) и $C_6H_5CH_2CN$ (III). 15 *г* $NaNH_2$ в 150 *мл* C_6H_6 и 35 *г* III нагревали 1 час, добавили 70 *г* II (R = OC_2H_5) и после часового нагрева, экстрагирования C_6H_6 и перегонки в вакууме выделено 1,2 *г* I, т. кип. 145—147°/10 *мм*. Тем же способом синтезировали I (R = NO_2, $OCOCH_3$), которые при нагревании в вакууме, сублимируясь, не перегоняются, а при повышении т-ры разлагаются. С II (X = Cl, Br, J, R = H, CH_3, CN) выходы I 50—55%. При R = Br или OC_2H_5 р-ция протекает иначе, и получают большое кол-во смолистых в-в и непрореагировавших исходных соединений. Полученные данные авторы объясняют тем, что направление р-ции зависит от радикалов R, связанных с $C_{(2)}$ ядра II, которые или вследствие индукционного эффекта снижают возможность образования галоидиона, или в других случаях индукционный эффект понижен и конденсация идет с образованием I со значительными выходами. А. Марин

46695. Синтез некоторых ароматическизамещенных малононитрилов. Мариэлла, Бауэр (Synthesis of some aromatic malononitriles. Mariella Raymond P., Bauer Joseph M.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 120—121 (англ.)

Конденсацией эквимолекулярных кол-в ArCHO с $CH_2(CN)_2$ в присутствии пиридина или пиперидина синтезированы $ArCH{=}C(CN)_2$ [Ia—к, где **а** Ar = = 3,4-$(C_2H_5O)_2C_6H_3$, **б** Ar = 3,4-$C_2H_5O(HO)C_6H_3$, **в** Ar = = 3,4-$C_2H_5O(CH_3COO)C_6H_3$, **г** Ar = 4-$CH_3COOC_6H_4$, **д** Ar = = 3-$CH_3COOC_6H_4$, **е** Ar = 3,4-CH_3O-$(CH_3COO)C_6H_3$, **ж** Ar = 3,4,5-$C_2H_5O(HO)(Br)C_6H_2$, **з** Ar = 3,4,5-$CH_3O(CH_3COO)(Br)C_6H_2$; **и** Ar = 3,4,5-$C_2H_5O(CH_3COO)(Br)C_6H_2$, **к** Ar = 3,4,5-$CH_3O(HO)(Br)C_6H_2$]. Указаны в-во и т. пл. в °C: **Ia**, 104—104,5 (из сп.); **Iб**, 161,5 (из сп.); **Iв**, 84,5 [из бзл.-гептана (II)]; **Iг**, 111 (из бзл.-II); **Iд**, 71 (из бзл.-II); **Iе**, 122 (из бзл.-II); **Iж**, 175 (из бзл.-II); **Iз**, 156,5 (из бзл.-II); **Iи**, 128 (из бзл.-II); **Iк**, 176,5 (из бзл.-II). Исходный 3-этокси-4-окси-5-бромбензальдегид, т. пл. 143° (из сп.); ацетат, т. пл. 83,5—84° (из бзл.-гексана), получен с 70%-ным выходом бромированием 3,4-$C_2H_5O(OH)C_6H_3CHO$ в CH_3COOH в присутствии CH_3COONa. Л. Щукина

46696. Эфиры β-диазопропионовой кислоты. Новый синтез β-арилоксипропионовых кислот. Брон, Лукер (Esters of β-diazopropionic acid. A new synthesis of β-aryloxypropionic acids. Braun Loren L., Looker J. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, **80**, № 2, 359—363 (англ.)

Описан новый синтез этилового (Ia) и бензилового (Iб) эфиров β-диазопропионовой к-ты, превращение Ia (без выделения) в этиловые эфиры β-арилоксипропионовых к-т $ROCH_2CH_2COOC_2H_5$ [IIa—ж, где **а** R = = 2,4-$Br(NO_2)C_6H_3$; **б** R = 2,4-$NO_2(Br)C_6H_3$, **в** R = = 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$, **г** R = 1-Br-$C_{10}H_7$-α, **д** R = 6-Br-$C_{10}H_7$-β, **е** R = C_6H_5; **ж** R = 4-$NO_2C_6H_4$] и гидролиз **IIa—д** в соответствующие к-ты (**IIIa—д**). Р-цией **Ia, б** с 2-оксиметил-5-оксипироном-4 синтезированы этиловый (**IVa**) и бензиловый (**IVб**) эфиры β-(2-оксиметилпирон-4-ил-5)-оксипропионовой к-ты; при попытках дебензилирования **IVб** над Pd/C получено некристаллизующееся в-во. Нагреванием (2 часа, 70—80°) с полифосфорной к-той **IIIд** циклизована в 8-бром-1-бензо-[f]-хроманон, выход 13,7%, т. пл. 125—127,5° (из 50%-ного сп.); **IIIв** в аналогичных условиях дает в-во, т. пл. 119,5—121,5° (испр.; из сп.), по данным анализа и ИК-спектра являющееся ангидридом **IIIв**; сходные результаты наблюдались и при попытках циклизации **IIIa, б, г**. К охлаждаемому, подщелоченному р-ру 4 молей β-аланина в 0,5 *л* воды одновременно приливают по каплям 10%-ный р-р NaOH и 4,3 моля $ClCOOC_2H_5$, смесь подкисляют конц. HCl и извлекают $CHCl_3$ N-карбэтокси-β-аминопропионовую к-ту (V), выход 85,8%, т. пл. 57—59° (из бзл.), которую обычными способами этерифицируют в этиловый (**Va**), т. кип. 150—154°/30 *мм*, $n^{24}D$ 1,4408, и бензиловый (**Vб**), т. кип. 170°/0,5—0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5073, эфиры **V**. К охлажд. р-ру 0,08 моля **Va** в смеси 42 *мл* конц. H_2SO_4 и 51 *мл* воды приливают по каплям 0,17 моля $NaNO_2$ в 18 *мл* воды, продукт извлекают эфиром, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в ∼ 0,2 *л* абс. спирта, смешивают с 0,8 моля фенола, охлаждают, добавляют немного NaOH, размешивают 1,5 часа, р-р нейтрализуют конц. HCl и выделяют **IIe**, выход 5,52 *г*, т. пл. 95—97°; аналогично из **Vб** получают бензиловый эфир β-феноксипропионовой к-ты, т. пл. 49—50° (из сп.); или 25 ммолей **Va** нитрозируют, как описано выше, получающийся эфирный р-р встряхивают с холодным р-ром 10 *г* KOH в 90 *мл* воды и добавляемым небольшими порциями CH_3OH (всего ∼40 *мл*); отделяют р-р **Ia**, приливают по каплям эфирный р-р 2-бром-4-нитрофенола и выделяют **IIa**, выход 60%, т. пл. 58—60° (испр.; из сп.). Аналогично получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIб**, 53, 49—51 (испр.; из бзл.-петр. эф.); **IIв**, 23, 122—124 (испр.; из бзл.-петр. эф.); **IIг**, 69,

46,5—47 (испр.; из сп.); **IIд**, 33, 87—89 (из бзл.-петр. эф.); **IIж**, 50, 55,5—58 (испр.; из бзл.-петр. эф.); **IVa**, 21,1, 108—110,5 (испр.; из бзл.), **IVб**, 29,8, 100—108 (испр.; из бзл.). IIа—д гидролизуют в **IIIa**, 78, 142—143,5 (испр.; из бзл.); **IIIб**, 24, 138—139 (испр.; из хлф.); **IIIв**, 23, 122—124 (испр.); **IIIг**, 73, 158—160 (испр.; из бзл.-петр. эф.); **IIIд**, 58, 182—185 (испр.; из бзл.). Д. Витковский

46697. **Эфиры оксаминовой кислоты ароматического ряда.** **Кирсанов А. В., Молоснова В. П.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 3075—3078

Показано, что при действии ArOH (I) на $NH_2COCCl_2OC_2H_5$ (II) образуются $NH_2OCOOAr$ (III) по схеме: I + II → $NH_2COC(OC_2H_5)(OAr)Cl$ → III + C_2H_5Cl. 0,06 моля II и 0,06 моля I нагревают 10—20 мин. при 60—80° (до выделения газов). К концу р-ции повышают т-ру почти до т-ры плавления получаемых III. Приведены Ar, выход III в % и т. пл. в °C: C_6H_5, 78, 131—132 (из бзл.); *о*-$CH_3C_6H_4$, 45, 111—112 (из бзл.); *м*-$CH_3C_6H_4$, 25, 100—101 (из бзл.-петр. эф.); *п*-$CH_3C_6H_4$, 65, 125—126 (из бзл.); *п*-ClC_6H_4, 50, 174—176 (из сп.); *п*-$NO_2C_6H_4$, 44, 146—147 (из CH_3OH); α-$C_{10}H_7$, 21, 165—166 (из сп.); β-$C_{10}H_7$, 40, 170—171 (из сп.). III легко гидролизуется. Г. Крюкова

46698. **Реакция брома с серебряными солями некоторых ненасыщенных кислот.** **Берман, Прайс** (Reaction of bromine with silver salts of some unsaturated acids. Berman Joseph D., Price Charles C.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 102—103 (англ.)

При взаимодействии Ag-солей *цис*-(I) и *транс*-коричной к-ты (II) с Br_2 в среде CCl_4 в обоих случаях образуется *транс*-β-бромстирол (III) с примесью β-хлорстирола. Ag-соли *цис*-(IV) и *транс*-стильбен-α-карбоновой к-ты (V) при р-ции с Br_2 дали полимер (VI), не содержащий галоида. Из Ag-соли *п*-метоксифенилуксусной к-ты (VII) получена бромсодержащая смола, из Ag-соли *м*-метоксифенилуксусной к-ты (VIII) — 2-бром-5-метоксифенилуксусная к-та (IX). Полученные данные подтверждают высказанные ранее предположения о свободно-радикальном механизме р-ции Хунсдикера. К кипящему р-ру 0,05 моля II в 200 *мл* сухого CCl_4 прибавляют 8 *г* Br_2, через 30 мин. фильтруют, промывают р-ром Na_2CO_3 и получают III, выход 17,5%, т. кип. 69°/1,5 *мм*, т. пл. 3—4,5°, $n^{20}D$ 1,6086, β-бромстиролдибромид (X), выход 35%, т. кип. 134—135°/2 *мм*, т. пл. 35—37°, и 1,2 *г* смолы. При ~ 20° получены III, выход 11%, X, выход 15%, и 2,4 *г* смолы. При аналогичной обработке 0,03 моля I получены III, выход 10%, т. кип. 55—57°/0,6 *мм*, т. пл. 4—5°, X, выход 25%, и 12% смолы. 0,05 моля IV в 250 *мл* сухого кипящего CCl_4 обрабатывают Br_2 как описано выше, и получают 7,2 *г* масла, которое при добавлении к CH_3OH дает VI состава $(C_{16}H_{12}O_5)_5$. Из 0,025 моля V получают 7 *г* масла того же состава. При обработке 0,033 моля VII Br_2 из CCl_4-слоя выделено 2,5 *г* смолы. Аналогично из VIII получают IX, выход 82%, т. пл. 114—115° (из ацетона). Ю. Волькенштейн

46699. **О стирилпировиноградной кислоте. Исследование реакций с циклическими альдегидами.** **Хабиб-Лабиб, Кордье** (Sur l'acide styrylpyruvique. Étude de sa réactivité avec les aldéhydes cycliques. Habib Labib Georges, Cordier Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 18, 1548—1550 (франц.)

Стирилпировиноградная к-та (метиловый эфир, т. пл. 120,5°, этиловый эфир, т. пл. 104,5°) гидрируется в р-ре Na_2CO_3 или $NaHCO_3$ над скелетным Ni в δ-фенил-α-оксивалериановую к-ту, т. пл. 81,5°, и при нагревании (7 час., 100°) с бензойным, анисовым или *п*-толуиловым альдегидами в CH_3COOH, содержащей HCl, конденсируется в γ-фенил-(I) (т. пл. 194°), γ-*п*-метоксифенил-(II) (т. пл. 155°) и γ-(*п*-толил)-(III) (т. пл. 195°)-β-стирил-α-кетобутиролактоны, быстро гидролизующиеся в теплых щел. р-рах в исходные компоненты. I и III гидрированы над скелетным Ni в γ-фенил-(т. пл. 137°) и γ-(*п*-толил)-(т. пл. 130°)-β-фенэтил-α-кетобутиролактоны; из II в аналогичных условиях не удалось выделить вполне чистое в-во. Д. Витковский

46700. **Эстрогенные дифенилы. I. 2,3′-диэтил-4-метоксидифенилкарбоновая-4′ кислота.** **Оки, Сато** (Estrogenic diphenyls. I. 2,3′-diethyl-4-methoxydiphenyl-4′-carboxylis acid. Oki Michinori, Sato Takeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 5, 508—513 (англ.)

При поисках в-в, обладающих эстрогенной активностью (ЭА), синтезированы 4-(4′-HOC_6H_4)C_6H_4COOH (I) и 4-(2′-C_2H_5-4′-$CH_3OC_6H_3$)-2-$C_2H_5C_6H_3COOH$ (II). I получают по схеме: 4-$JC_6H_4OCH_3$ (III) конденсируют с 4-$JC_6H_4COOCH_3$ (IV) в 4-(4′-$CH_3OC_6H_4$)C_6H_4COOH (V), которую деметилируют до I. Путь синтеза II: 3-CH_3CO-$C_6H_4NH_2$ (VI) → 3-$C_2H_5C_6H_4NH_2$ (VII) → 3-$C_2H_5C_6H_4NH$-$COCH_3$ (VIII) → (2-C_2H_5-4-$CH_3CONHC_6H_3COCH_3$) → 2-C_2H_5-4-$NH_2C_6H_3COCH_3$ (IX) → 2C_2H_5-4-$JC_6H_3COCH_3$ (X) → → 2-C_2H_5-4-JC_6H_3COOH (XI) → 2-C_2H_5-4-$JC_6H_3COOC_2H_5$ (XII); 3-$C_2H_5C_6H_4OCH_3$ (XIII) → 3-C_2H_5-4-$JC_6H_3OCH_3$ (XIV); конденсацией XII и XIV получают II. Попытки деметилирования II действием HBr к успеху не привели. Строение IX доказывают превращением в 4-бромфталевый ангидрид (XV), структуру XIV — переведением через магнийорганич. соединение в 2-C_2H_5-4-$CH_3OC_6H_3COOH$ (XVI), т. пл. 122—123°, и встречным синтезом XVI путем окисления 2-C_2H_5-4-$CH_3OC_6H_3CHO$ посредством $KMnO_4$. Получен также 2-C_2H_5-4-$CH_3OC_6H_3$-$NHCOCH_3$ (XVII) следующим путем: 3-$C_2H_5C_6H_4OH$ (XVIII) → 2-C_2H_5-4-HOC_6H_3NO (XIX) → 2-C_2H_5-4-HOC_6H_3-NH_2 (XX) → 2-C_2H_5-4-$HOC_6H_3NHCOCH_3$ (XXI) → XVII. 9,5 ммоля IV и 23,5 ммоля III нагревают до 230°, при 230—240° прибавляют в течение 20 мин. 0,125 *г-атома* активированной Cu-бронзы, повышают т-ру до 280°, размешивают 40 мин., по охлаждении экстрагируют ацетоном, после удаления р-рителя остаток кипятят 2 часа с 10%-ным NaOH в водн. спирте (1 : 1), разбавляют 500 *мл* воды (уголь), подкисляют HCl, осадок кипятят с 30 *мл* CH_3COOH, фильтрат упаривают, по охлаждении выделяется V, т. пл. 247°. Деметилированием V по ранее описанному методу (Fieser L. F., Bradsher C. K., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1738) получают I, т. пл. 259°. Действием $N_2H_4 \cdot H_2O$ в $(HOCH_2CH_2)_2O$ восстанавливают VI до VII, выход 80—90%, т. кип. 75—76°/4 *мм*; VIII, т. пл. 24°. К 0,25 моля VIII и 0,45 моля CH_3COCl в 200 *мл* CS_2 порциями по ~ 20 *г* прибавляют 0,87 моля $AlCl_3$, кипятят 1 час, оставляют на 2 часа при ~ 20°, нижний слой разлагают льдом, образующийся нижний слой кипятят 2 часа с 200 *мл* разб. HCl (1 : 1), подщелачивают NaOH, эфиром извлекают IX, выход 40%, т. кип. 159—161°/5 *мм*, т. пл. 62—63° (из бзл.+ петр. эф.). Диазометодом IX превращают в X, выход 60%, т. кип. 166°/20 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 152—153°. Р-р X в 170 *мл* диоксана за 1 час при < 20° прибавляют к р-ру 0,5 моля Br_2 и 1,6 моля NaOH в 400 *мл* воды, нагревают 10 мин. при ~ 100°, выход XI 83%, т. пл. 130—131° (из водн. сп.). Этерифицируют (конц. H_2SO_4, спирт) XI в XII, выход 90%, т. кип. 166—168°/17 *мм*. К 0,33 моля XIII в 70 *мл* спирта прибавляют 0,4 моля желтой HgO и малыми порциями 0,33 моля J_2 при < 30°, нагревают 10 мин. при ~ 100°, к охлажд. фильтрату прибавляют воду, эфиром извлекают XIV, выход 76%, т. кип. 120—120,5°/5 *мм*. Проводят р-цию Ульмана, как описано выше при получении I, с 0,016 моля XII, 0,038 моля XIV и 0,157 *г-атома* Cu-бронзы, кислую часть в эфире хроматографируют на Al_2O_3, выход II 10%, т. пл. 136,5—137°. Р-р диазония из 0,043 моля IX подвергают р-ции Зандмейера в 48%-ной

HBr с Cu, эфирный экстракт промывают NaOH, удаляют р-ритель, остаток кипятят 5 час. с 10 *мл* HNO_3 (*d* 1,38) и 40 *мл* воды, по охлаждении выделившийся осадок окисляют далее р-ром $KMnO_4$, образовавшееся в-во возгоняют в вакууме, получают **XV**, т. пл. 105—106°. 0,34 моля **XVIII** в 200 *мл* спирта и 200 *мл* конц. HCl прибавляют 0,5 моля $NaNO_2$ при 0—2°, размешивают еще 10 мин., выливают в 2 *л* воды, выход **XIX** 74%, т. пл. 135° (разл.; из бзл.). В 0,13 моля **XIX** в 200 *мл* конц. NH_4OH и 300 *мл* воды пропускают H_2S 45 мин., получают **XX**, выход 85%, т. пл. 169,5—171° (разл.; из воды). 0,11 моля неочищ. **XX** ацетилируют 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выделяют **XXI** · H_2O, выход 77%, т. пл. 137,5—139°, затем 173°. 0,2 моля **XXI** метилируют 0,24 моля $(CH_3)_2SO_4$ в 0,25 моля NaOH, выход **XVII** 89%, т. пл. 118—119° (из водн. сп.). **I** проявляет на мышах ЭА в 60% случаев в дозе 500 *μг*, **II** в 100% случаев в дозе 100 *μг*. В. Скородумов

46701. Поведение опиановой кислоты в присутствии декарбоксилирующих и дезалкилирующих агентов. Беке, Сантаи (Verhalten der Opiansäure gegenüber decarboxylierenden und desalkylierenden Agentien. Beke D., Szántay Cs.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3-4, 275—281 (нем.; рез. русск., англ.)

См. РЖХим, 1957, 71571.

46702. Новый метод синтеза высших α,ω-диарилзамещенных жирных кислот. Быу Хой, Си (A new method for synthesis of higher α,ω-diarylated fatty acids. Buu-Hoï Ng. Ph., Sy Michel.), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 97—98 (англ.)

Синтезированы к-ты общей ф-лы $C_6H_5(CH_2)_{n+5}CH(COOH)C_6H_5$ (**I**) (ср. РЖХим, 1957, 4323) по схеме:

$C_6H_5(CH_2)_nC=CHCH=C(CHO)S$ (**II**) $+ C_6H_5CH_2CN \rightarrow$

$\rightarrow C_6H_5(CH_2)_nC=CHCH=C[CH=C(CN)C_6H_5]S$ (**III**) $\rightarrow$

$\rightarrow C_6H_5(CH_2)_nC=CHCH=C[CH=C(COOH)C_6H_5]S$ (**IV**) $\rightarrow$ **I**.

$C_6H_5CH_2CH_2COC=CHCH=CHS$ восстанавливают (Huang — Minlon, J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 2478) до $C_6H_5(CH_2)_3C=CHCH=CHS$ (выход 60%, т. кип. 288—289°, $n^{19}D$ 1,5798), который формилируют $HCON(CH_3)_2$ до **II** ($n=3$), выход 69%, т. кип. 222—225°/19 *мм*. Эквимолярную смесь **II** ($n=2$ или 3) и $C_6H_5CH_2CN$ в спирте встряхивают несколько минут с несколькими каплями 20%-ного водн. NaOH, разбавляют водой, получают **III** [приведены выход в % и т. пл. в °C (из сп.)]: 87, 111; 76, 59, При гидролизе **III** ($n=1$, 2 или 3) нагреванием 72 часа с NaOH в C_3H_7OH или C_4H_9OH или при помощи H_2SO_4 получают **IV** [приведены выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: 55—65, 139; 55, 179; 65, 148. К горячему р-ру 4 *г* **IV** ($n=1$) в 10%-ном водн. NaOH постепенно добавляют 20 *г* сплава скелетного Ni/Al, нагревают 30 мин., фильтруют, подкисляют, извлекают C_6H_6, получают **I** ($n=1$), выход 74%, т. пл. 65° (из петр. эф,); аналогично из **IV** ($n=2$ или 3) получают соответствующий **I** [приведены выход в % и т. пл. в °C (из CH_3OH)]: 70, 92; 63, 80. Т. Амбруш

46703. Синтез веществ, отпугивающих комаров, клещей и блох. Брун М. И., Тр. Центр. н.-и. дезинфекц. ин-та, 1957, вып. 10, 240—246

Синтезированы фталаты общей ф-лы o-$ClCH_2CH_2OCOC_6H_4COOR$ действием $ClCH_2CH_2OH$ на фталевый ангидрид, переводом образующегося кислого фталата в хлорангидрид ($SOCl_2$) и обработкой последнего ROH; приводятся R, т. кип. в °C/5 *мм* и n^D (в скобках т-ра определения): CH_3, 145—146/3 *мм*, 1,5230 (21); C_2H_5 (выход 70%), 175—180, 1,5238 (23); *н*-C_3H_7, 180—185, 1,5248 (14,5); *изо*-C_3H_7, 175—180, 1,5250 (20); *н*-C_4H_9, 185—190, 1,5208 (15); *изо*-C_4H_9, 175—180; 1,5103 (15); *изо*-C_5H_{11}, 180—185, 1,5175 (15,5); аллил, 180—190, 1,5360 (14,5); бензил, 190—195, 1,5514 (20); *цикло*-C_6H_{11}, 190—195, 1,5315 (19,5). К o-$C_2H_5OCOC_6H_4COCl$ (из 40 *г* кислого этилфталата) добавляют 32 *г* терпинеола в 200 *мл* эфира, через 5 суток при ~ 20° получают этилтерпинилфталат, выход 10%, т. кип. 150—160°/5 *мм*, $n^{14}D$ 1,5170. Аналогично получают аллилтерпинилфталат, выход 15%, т. кип. 130—135°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5232. Синтезированы также обычными методами o-$ClC_6H_4CON(C_2H_5)_2$, т. пл. 39—40°, диизобутилсульфон и 1,3-диметиловый эфир пирогаллола. Т. Амбруш

46704. Изучение синтетических курареподобных веществ. Сообщение X. Эфиры гомофталевой и 1,3,5-бензолтриуксусной кислот. Роснати, Пюшнер (Ricerche sui curari di sintesi. Nota X. Esteri degli acidi omoftalico e 1,3,5-benzentriacetico. Rosnati Vittorio, Püschner Heinz), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 11, 1240—1250 (итал.)

С целью получения новых курареподобных соединений синтезирован ряд эфиров гомофталевой к-ты общей ф-лы o-$ROOCC_6H_4CH_2COOR'$ (**I**) и 1,3,5-бензолтриуксусной к-ты общей ф-лы 1,3,5-$C_6H_3(CH_2COOR)_2COOR'$ (**II**). Насыщают сухим HCl кипящий р-р 10 *г* **I**, $R=R'=H$, в 100 *мл* $ClCH_2CH_2OH$, кипятят 3 часа, отгоняют избыток хлоргидрина, извлекают эфиром и перегонкой выделяют 12,5 *г* фракции с т. кип. 160—163°/0,2 *мм*. Примесь ангидрида **I**, $R=R'=H$, отделяют высаживанием петр. эфиром из р-ра фракции в бензоле и из остатка выделяют **I**, $R=R'=CH_2CH_2Cl$, т. кип. 162°/0,1 *мм*, который обменивает Cl на $N(CH_3)_2$ или $N(C_2H_5)_2$ только при продолжительном нагревании в запаянных трубках при 130°. Отгоняют в течение 2 час. бензол в токе HCl от р-ра 15 *г* **I**, $R=R'=H$ в 100 *мл* $ClCH_2CH_2OH$ и 200 *мл* бензола, упаривают в вакууме, очищают, как выше, от ангидрида и получают 10 *г* **I**, $R=H$, $R'=CH_2CH_2Cl$, т. пл. 94—96° (из разб. сп.). 29,5 *г* последнего смешивают с 28 *г* PCl_5, через 10 мин. прибавляют 150 *мл* бензола, через 24 часа упаривают, извлекают бензолом, бензол отгоняют и остаток или перегоняют или кипятят с абс. спиртом 2—3 часа. После частичного упаривания спирта получают 8 *г* 3-β-хлороксиэтилизокумарина, т. кип. 260—265°/0,2—0,3 *мм*, т. пл. 117° (из бзл., сп.). В кипящий р-р 50 *г* **I**, $R=R'=H$, в 250 *мл* $BrCH_2CH_2OH$ в течение 3 час. пропускают HCl, получают 71 *г* **I**, $R=R'=CH_2CH_2Br$, т. кип. 150—152°/0,06 *мм*, т. пл. 47—49°. 20 *г* последнего нагревают при 120° 30 час. с 130 *мл* 10%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ в C_6H_6, получают 13 *г* **I**, $R=R'=CH_2CH_2N(CH_3)_2$, т. кип. 128—130°/0,05 *мм*, 172—173°/0,06 *мм*; бисйодметилат, т. пл. 193—195° (разл.; из сп.). Аналогично получают **I**, $R=R'=CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 150—151°/0,05 *мм*; бисйодметилат, т. пл. 189—190° (разл.; из сп., ацетона). Отгоняют в течение 1 часа 50 *мл* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ (**III**) от р-ра 0,1 *г* Na и 20 *г* **I**, $R=R'=C_2H_5$, в 150 *мл* **III**, прибавляют р-р 0,1 *г* Na в 50 *мл* **III**, отгоняют еще 1 час, упаривают в вакууме и получают 16 *г* **I**, $R=C_2H_5$, $R'=CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 148—150°/0,1 *мм*. Омылением его спирт. NaOH получают **I**, $R=C_2H_5$, $R'=H$, т. пл. 121° (из гексана). Аналогично из 12,1 *г* **II**, $R=R'=C_2H_5$, и $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ получают 3,1 *г* **II**, $R=CH_2CH_2N(CH_3)_2$, $R'=C_2H_5$, т. кип. 215—220°/0,06 *мм*, 202—206°/0,04 *мм*; бисйодметилат — масло. Пропускают 3 часа HCl в кипящий р-р 5 *г* **II**, $R=R'=H$, в 40 *мл* $BrCH_2CH_2OH$, получают 3 *г* **II**, $R=R'=CH_2CH_2Br$, т. кип. 203—205°/0,04 *мм*. 3 *г* последнего и 70 *мл* 7%-ного р-ра $HN(CH_3)_2$ в бензоле нагревают 20 час. при 90°, получают **II**, $R=R'=CH_2$-

$CH_2N(CH_3)_2$, выход 1,8 *г*, т. кип. 190—195°/? *мм*; трийодметилат — масло. Из 10,5 *г* **II**, R = R′ = C_2H_5, и **III** путем переэтерификации, как описано выше, получают 9,2 *г* **II**, R = R′ = $CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 220—235°/0,08 *мм*, трийодметилат — масло, а также 2,9 *г* в-ва с т. кип. 206—210°/0,06 *мм* и 3,9 *г* смеси продуктов переэтерификации одной или двух эфирных групп, т. кип. 185—200°/0,08 *мм*. Приведены максимумы УФ- и ИК-спектров 3-β-хлороксиэтилизокумарина. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 39607. В. Беликов

46705. Бромирование ариламидов *n*-крезотиновой кислоты. Патакут Джадхав (Bromination of arylamides *p*-cresotic acid. Patakoot V. R., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, 1956 (A—B), **25**, № 3, A15—A18 (англ.)

Бромирование 2-OH-5-$CH_3C_6H_3CONHAr$ (**I**) проводилось р-ром брома в 50%-ной CH_3COOH и жидким бромом. Установлено, что в первом случае получаются монобромпроизводные только **I**, где Ar = $C_6H_4CH_3$ (**Iа**) и $C_6H_4NO_2$ (**Iб**) орто-, мета- и пара-изомеры. У **Iа** замещается на Br водород толуидинового ядра в положение 4 (т. пл. 169—170°), у **Iб** бромируется кислая часть молекулы в положение 3 (т-ра плавления трех изомеров соответственно 190—191°, 215—216° и 190—191°). Приведены Ar в полученных 2-OH-3-Br-5-$CH_3C_6H_2CONHAr$ (**II**) и т. пл. в °C: C_6H_4Br-4, 156—157; $C_6H_3CH_3$-2-Br-4, 186—187; $C_6H_3CH_3$-4-Br-2, 185—186; $C_6H_3OCH_3$-2-Br-5, 172—173; $C_6H_3OCH_3$-4-Br-3, 179—180; $C_6H_3OC_2H_5$-4-Br-3, 175—176; β-$C_{10}H_6$Br-1, 192—193. При избытке брома (2 моля Br_2 на 1 моль амида) получены дибромпроизводные. При бромировании жидким Br_2 получены трибромпроизводные **I**. Приведены Ar в **II** и т. пл. в °C: $C_6H_3Br_2$-2,4, 199—200; $C_6H_2CH_3$-3-Br_2-4,6, 159—160; $C_6H_2OCH_3$-2-Br_2-5,6, 158—159; $C_6H_2OC_2H_5$-4-Br_2-2,5, 211—212; β-$C_{10}H_5Br_2$-1,6, 270—271. С *о*- и *n*-нитроанилидами получены дибромпроизводные, где Br замещает водород Ar в **II** в положение соответственно 4 и 2, т. пл. 229—230° и 229—230°. Установлено, что ориентирующее влияние амидогруппы сильнее влияния -CH_3, для *о*-толуидида, а ориентирующее влияния алкоксигруппы сильнее влияния амидогруппы для *о*-анизидина, *n*-анизидида и *n*-фенетидида. Строение бромпроизводных установлено гидролизом (8%-ной H_2SO_4) и идентификацией полученных продуктов гидролиза. М. Бобровская

46706. Йодониевые производные β-дикетонов. I. Реакции димедона с йодозобензолом. Гудриниеце Э., Нейланд О., Ванаг Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2737—2740

В продолжение прошлых исследований (РЖХим, 1955, 48857; 1958, 7879) при действии $C_6H_5JF_2$ на димедон (**I**) получен не ожидаемый 2-F-**I**, а новый тип йодониевых соединений — фенилдимедонилйодон (**II**), образующийся также при взаимодействии **I** с C_6H_5JO (**III**), по-видимому. по схеме: **I** (енольная форма) + **III** → [$C_6H_5JOC=CHCOCH_2C(CH_3)_2CH_2$]+$OH^-$ (**IV**); **IV** → H_2O + **II**. **II** устойчив к щелочам, но образует аддукты с HCl, по-видимому, [$C_6H_5JC=C(OH)CH_2C(CH_3)_2CH_2CO$]+$Cl^-$ (**V**) и с HNO_3 разлагающиеся на C_6H_5J и 2-Cl-**I** (**VI**) при нагревании выше 80—90°, а также на солнечном свету и при кипячении с конц. HCl. Относительная устойчивость **II** объясняется имеющимся, по-видимому, сопряжением неподеленной электронной пары йода с двойной связью **II** (енольной формы). К р-ру 1,5 *г* **I** в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 3,8 *г* $C_6H_5JF_2$ в 15 *мл* $CHCl_3$; р-ру дают испариться и получают 79% неочищ. **II**. К 7 *г* **I** в 30 *мл* $CHCl_3$ постепенно добавляют 11 *г* **III**, нагревают до кипения, р-р испаряют и остаток обрабатывают 100 *мл* эфира; выход **II** 73%, т. пл. 139° (разл.; из абс. сп.). 2,8 *г* **I**, 0,8 *г* NaOH, 4,4 *г* **III** в 30 *мл* воды перемешивают 48 час.; выход гидрата **II** 83%, т. пл. 126—127°. **V** с выходом 88% образуется при добавлении избытка эфирного р-ра HCl (0°) к **II** в $CHCl_3$, т. пл. **V** 80° (разл.; из сп.-эф.). 0,57 *г* **V** нагревают 3 часа при 90—110°, получают 80% **VI**. К 0,34 *г* **II** в 3 *мл* абс. эфира прибавляют 20 *мл* абс. эфира и несколько капель дымящей HNO_3; получают аддукт $C_{14}H_{15}O_2J \cdot HNO_3$, выход 62%, т. пл. 89° (разл.; из сп.-бзн.). Г. Крюкова

46707. Синтез *n*-, *о*- и *м*-нитроэтилбензолов. Кочергин П. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3204—3207

Синтезированы $NO_2C_6H_4C_2H_5$ (**I**), где всюду **а** *о*-, **б** *м*- и **в** *n*-изомер, и уточнены их физ.-хим. константы, а также синтезированы $NH_2C_6H_4C_2H_5$ (**II**) и уточнены т-ры плавления некоторых солей **II**. **I**, полученные нитрованием $C_2H_5C_6H_5$ по методу (Nelson K. L. R., Brown H. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5607), разделяли фракционированием на колонке в вакууме на технич. **Iа** и **Iв**, которые восстанавливали H_2 над скелетным Ni (70—85°, начальное давление H_2 100 *ат*), переводили в сульфаты и последние очищали кристаллизацией из воды, затем из спирта. Разложением сульфатов $NaHCO_3$, диазотированием (при т-ре от —4 до —8°) с последующей заменой диазогруппы на NO_2-группу по Зандмейеру (при т-ре от —8 до —10°) получали **Iа** и **Iв**, которые очищались многократной перегонкой в вакууме до постоянных т-р застывания. **Iб** получен по схеме: *м*-$CH_3COC_6H_4NO_2$ → *м*-$CH_3COC_6H_4NH_2$ (**III**) → **IIб** → *м*-$C_2H_5C_6H_4N_2SO_3H$ → **Iб**. 70 *г* **III** (т. пл. 97—97,5°), 100 *г* KOH, 70 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 450 *мл* $O(CH_2CH_2OH)_2$ нагревали с отгонкой воды по методу (Baker B. B. и др., J. Organ. Chem., 1952, **17**, 171); перегонкой в вакууме выделен **IIб**, выход 71,7%, т. кип. 100—101°/14,5 *мм*; пикрат, т. пл. 168—169° (разл.); HCl · **IIб**, т. пл. 159—160° (из $C_2H_4Cl_2$ (**IV**)); **IIб** · 1/2 H_2SO_4 гигроскопич. кристаллы (из $CHCl_3$). Приведены **II**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C **II** · 0,5 H_2SO_4, т. пл. в °C пикрата **II** и т. пл. в °C **II** · HCl: **IIа**, 88,3, 94—96/10, 158—159° (из сп.), 147—148 (из **IV**), 204—205 (из ацетона); **IIв**, —, 95—96/10, 238—239 (из воды), 171—172 (разл.; из **IV**), 199—200 (из **IV**). Приведены **I**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т-ра застывания в °C, $n^{20}D$ и d_4^{20}: **Iа**, 16,2, 76—77/2 (228—229/752), — 11, 1,5356, 1,1224; **Iб** 27,7, 91—92/2,5 (242—243/752), —37,9, 1,5390, 1,1214; **Iв**, 22,3, 92—93/2 (248—249/752), —11,5, 1,5460, 1,1226. Г. Крюкова

46708. 4′-нитро-2-стильбенол. Солодар, Грин (4′-nitro-2-stilbenol. Solodar W. E., Green M.), J. Organ. Chem., 1958, **23**, № 1, 103—104 (англ.)

Установлено, что нерастворимый в щелочах и не поддающийся ацетилированию продукт с т. пл. 260°, полученный при конденсации *n*-$O_2NC_6H_4CH_2CN$ с *о*-HOC_6H_4CHO и последующем омылении образующегося *n*-$O_2NC_6H_4C(CN)=CHC_6H_4OH$-*о*, которому приписано строение 4′-нитростильбенола-2 (**I**) (Merckx R., Bull. Soc. chim. Belg., 1949, 58, 460), является в действительности 3-(*n*-нитрофенил)-кумарином (ср. Cullinane N. M., J. Chem. Soc., 1923, **123**, 2053). Аналогичный продукт, описанный 2′,4′-динитростильбенол-2 (Ruggli P., Schmid O., Helv. chim. acta, 1935, 18, 253; Gulland J. M., Robinson R., J. Chem. Soc., 1925, **127**, 1493) является, вероятно, 3-(2′,4′-динитрофенил)-кумарином. Смесь 15 *мл* *о*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 18 *г* *n*-$O_2NC_6H_4CH_2COOH$ и 10 *мл* пиперидина кипятят 30 мин., добавляют 50 *мл* спирта, получают 4-нитро-2′-метоксистильбен (**II**), выход 11 *г*, т. пл. 115—117°. 6 *г* **II** и 40 *г* хлоргидрата пиридина нагревают (30 мин.), вылива-

ют на лед, получают I, выход 79%, т. пл. 186—188° (из сп.). 4 *г* I ацетилируют кипячением с 25 *мл* CH_3COCl и 5 каплями H_2SO_4 (1 час), разлагают льдом, получают 4-нитро-2′-ацетоксистильбен, выход 85%, т. пл. 130—131° (из сп.). Т. Амбруш

46709. Установление существенной ошибки в синтезе 2,4-динитробензальдегида по методу, предложенному Г. М. Беннетом и Е. В. Беллом. Тэнэсеску, Фэркэшан (Sezisarea unei erori esenţiale în sinteza 2.4-dinitrobenzaldehidei după metoda propusa de G. M. Bennet şi E. V. Bell. Tănăsescu I., Fărcăşan V.), Studii şi cercetări chim. Acad., RPR Fil. Cluj, 1957, 8, № 1—2, 169—171 (рум.; рез. русск., франц.)

При попытке воспроизведения синтеза 2,4-$(NO_2)_2$-C_6H_3CHO методом, предложенным Беннетом и Беллом (Organic Syntheses, Col. vol. 2, 223, New-York, 1948; Synthèses organiques, vol. 2, 131. Massonet Cie, Paris, 1949; Синтезы органич. препаратов, т. 2, 224, М., Изд-во ин. лит., 1949), получен 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3CH_3$ **(I)**. Ошибка произошла из-за пропуска в тексте прописи Na_2CO_3 необходимого для р-ции I с 4-$NOC_6H_4(CH_3)_2$.
В. Скородумов

46710. Изомеризация и полиморфизм β-метокси-*о*-нитрохалкона и его производных. Икэда (Ikeda Kenro), Нихон кагаку дзасси. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1284—1287 (японск.)

Из дибромида *о*-нитрохалкона **(I)** при 20-минутном кипячении с 2,1 моля CH_3ONa в CH_3OH получают *цис*-изомер β-метокси-*о*-нитрохалкона **(IIа)**, т. пл. 77,5—78°, который при омылении (кипячение с HCl в CH_3OH) дает *о*-нитродибензоилметан **(III)** т. пл. 114°. При обработке последнего CH_2N_2 получают *транс*-изомер β-метокси-*о*-нитрохалкона **(IIб)**, т. пл. 56—58°. Из дибромида *n*-метокси-*о*-нитрохалкона при нагревании с CH_3ONa получают смесь *цис*- и *транс*-изомеров β,*n*′-диметокси-*о*-нитрохалкона **(IVа, б)**, т. пл. 59 и 134°, которые при омылении дают *n*′-метокси-*о*-нитродибензоилметан **(V)**, т. пл. 116°. Последний при обработке CH_2N_2 в эфире превращается в IVб. Приведены кривые УФ-спектров **IIа и б, IVа и б, V** и *n*-метокси-*м*-нитродибензоилметана, подтверждающие принятую для **IIа и б и IVа и б** конфигурацию.
Н. Швецов

46711. Разложение аллиланилинов в присутствии хлористого цинка. Херд, Дженкинс (Decomposition of allylanilines in the presence of zinc chloride. Hurd Charles D., Jenkins William W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1418—1423 (англ.)

При разложении C_6H_5NHR **(I)**, где всюду R = CH_2= =$CHCH_2$, в присутствии $ZnCl_2$ при 200—250° получены $C_6H_5NH_2$ (II) (35%), *n*-пропиланилин (III) (5—6%) и газ (95% H_2). Аналогичная р-ция в кипящем ксилоле (IV) привела к *о*-$RC_6H_5NH_2$ **(V)**. N-циннамиланилин (VI) с $ZnCl_2$ в C_6H_5Br при 150° дал **II**, *о*-циннамиланилин (VII) и 2-фенилхинолин **(VIII)**. При 100° в $C_6H_5CH_3$ получены **II** и **VIII**. При 250° без р-рителя образовались в основном H_2 и смола, из которой выделены небольшие кол-ва **II** и **VIII**. *n*-(3-фенилпропил)-анилин не обнаружен в продуктах р-ции. Предложен механизм р-ции: **II** + +ZnCl ⇄ C_6H_5N+H_2ZnCl C_6H_4NHR' ⇄ II + C_6H_5N+H(R)ZnCl **(IX)**. **IX** + (*A*) → → $C_6H_5NHZnCl$ + (*Б*). III получается в результате гидрирования первоначально образующегося *n*-$RC_6H_4NH_2$ за счет выделяющегося H_2. Образование **VIII** не объяснено, так как из VII в описанных условиях получить его не удалось. Смесь 666 *мл* **II** и 296 *г* RCl оставляют на 3 дня при 25°, нагревают 8 час. при 100°, из фильтрата получают 170 *г* **I**, т. кип. 93—95°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5636, и 15 *г* N,N-диаллиланилина, т. кип. 102—103,5°/8 *мм*, $n^{24}D$ 1,5558; пикрат, т. пл. 122—122,8° (из бзл.). К 110 *г* RC_6H_5 **(X)** в 500 *мл* $(CH_3CO)_2O$ за 135 мин. при 5—10° прибавляют смесь 58,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), 60 *мл* лед. CH_3COOH и 47,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, выливают на 2,5 *кг* льда, экстрагируют эфиром и получают 29,5 *г* *о*-$RC_6H_4NO_2$ **(XI)**, т. кип. 82—84°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5490, d_4^{20} 1,115, и 5,2 *г* *n*-$RC_6H_4NO_2$ **(XII)**, т. кип. 89—94°/1 *мм*, $n^{20}D$, 1,5532, d_4^{20} 1,112. К кипящему р-ру 286 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 700 *мл* воды прибавляют за 4,5 часа 2,7 *г* XI и 200 *мл* конц. NH_4OH, осадок и фильтрат промывают эфиром, эфирный р-р экстрагируют разб. HCl, подщелачивают и экстрагируют эфиром, выход **V** 10.6 *г*, т. кип. 99—100°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5661, d_4^{20} 0,982; $C_6H_5CONHC_6H_4R$-*о*, т. пл. 122—122,5°; *о*-$RC_6H_4NHSO_2C_6H_5$, т. пл. 83,5—84° (из водн. сп.); *о*-$RC_6H_4NHCSNHC_6H_5$, т. пл. 115,2—115,4° (из сп.). Для доказательства строения 2,7 *г* **V** в 200 *мл* 4%-ной H_2SO_4 диазотируют (—1°), добавляют немного мочевины, постепенно нагревают до 25°, отгоняют с паром, экстрагируют эфиром, подкисляют и вновь экстрагируют эфиром, выход *о*-RC_6H_4OH 0,9 *г*, т. кип. 100—105°/11—12 *мм*; $C_6H_5NHCOOC_6H_4R$-*о*, т. пл. 104,5—105° (из лигр.). Аналогично **V** из 5,1 *г* **XII** получают 1,95 *г* *n*-$RC_6H_4NH_2$ **(XIII)**, т. кип. 98—102°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5668, d_4^{20} 0,975; $C_6H_5CONHC_6H_4R$-*n*, т. пл. 136—137° (из сп.); $CH_3CONHC_6H_4R$-*n*, т. пл. 91—92° (из водн. сп.); *n*-$RC_6H_4NHCSHC_6H_5$, т. пл. 115,9—116° (из сп.). 4 *г* **XIII** диазотируют аналогично орто-изомеру и выделяют 1.72 *г* *n*-RC_6H_4OH, т. кип. 105—110°/11 *мм*; 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOC_6H_4R$-*n*, т. пл. 103—103,5°. Смесь 3,9 *г* *о*-$NO_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$ (Konek F., Pacsu E., Ber., 1918, 51, 855) и 16 *г* $SOCl_2$ кипятят 90 мин., в вакууме удаляют $SOCl_2$, остаток растворяют в 25 *мл* C_6H_6 и прибавляют р-р за 20 мин. к суспензии 3 *г* безводн. $AlCl_3$ в 50 *мл* C_6H_6, перемешивают 45 мин. при 20°, 30 мин. при 40°, выливают в 200 *г* льда и воды, содержащей 10 *мл* конц. HCl и экстрагируют эфиром, выход $C_6H_5COCH_2CH_2C_6H_4NO_2$-*о* **(XIV)** 3,5 *г*, т. пл. 57—59° (из *цикло*-C_6H_{12}). Аналогично из 3,9 *г* *n*-$NO_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$ получают 4 *г* $C_6H_5COCH_2CH_2C_6H_4NO_2$-*n* **(XV)**, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). **XIV** и **XV** получают также нитрованием 85 *г* ω-фенилпропиофенона в 500 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 125 *г* $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ при 20°. Из **XIV** и **XV** по Меервейну-Понндорфу получают 1-фенил-3-*о*-**(XVI)** и 1-фенил-3-*n*-нитрофенилпропанол-1 **(XVII)**, т. пл. 44,5—46° (из бзл.-лигр.) и 112—113° (из сп.) соответственно. Р-р 6,3 *г* **XVI** в 70 *мл* лед. CH_3COOH и 0,3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 1 час, выливают в 300 *мл* лед. воды, на другой день осадок экстрагируют кипящим пентаном, выход *о*-циннамилнитробензола **(XVIII)** 4 *г*, т. пл. 42—43° (из пентана). Аналогично **XVIII** из 7,7 *г* **XVII** получают 4,3 *г* *n*-циннамилнитробензола **(XIX)**, т. пл. 62—63° (из лигр.). Из 25,3 *г* неочищ. **XVIII** аналогично **V** получают **VII**, выход 51%, т. кип. 158—165°/1 *мм*; *о*-циннамилбензанилид, т. пл. 160—160,5° (из сп.); *о*-циннамилбензолсульфонанилид, т. пл. 130—131° (из сп.). Из 15 *г* **XIX** получают 5 *г* **XV**, т. кип. 172—176°/2 *мм*, т. пл. 53—55°; *n*-циннамилбензанилид, т. пл. 134—136° (из сп.). 35,4 *г* **X** в 150 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 1 *г* 5%-ного Pd/C при ~ 1,76 *ат*, нейтрализуют 40%-ным NaOH и экстрагируют эфиром, выход $C_6H_5C_3H_7$ 28,1 *г*, т. кип. 157—178,5°. К смеси 37 *г* $C_6H_5C_3H_7$ и 165 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при —5—0° прибавляют за 80 мин. смесь 12,2 *мл* HNO_3 (*d* 1,5), 15,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 18 *мл* лед. CH_3COOH, выливают на лед и получают 6,3 *г* *n*-$NO_2C_6H_4C_3H_7$ **(XX)**, т. кип. 132—140°/13 *мм*, и 25 *г* орто-изомера, т. кип. 115—122°/13 *мм*. 6,25 *г* **XX** гидрируют в 75 *мл* спирта над 0,15 *г*

5%-ного Pd/C при $\sim$ 0,5 *ат*, к фильтрату добавляют 6 *мл* конц. HCl, упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают и экстрагируют эфиром, выход III 2,35 *г*, т. кип. 102—105°/11—12 *мм*, 103—105°/12 *мм*; бензо-*n*-пропиланилид, т. пл. 118—119°; N-*n*-пропилфенил-N'-фенилтиомочевина, т. пл. 119,1—119,2° (из сп.). Смесь 13,3 *г* **I**, 13,6 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 30 *мл* IV кипятят 3 часа, на другой день добавляют 40%-ный NaOH до растворения $ZnCl_2$, из органич. слоя и эфирного экстракта выделяют **V**, выход 42%, т. кип. 119—122,5°/28 *мм*, идентифицированного в виде вышеуказанных производных. Смесь 100 *г* **I** и 50 *г* $ZnCl_2$ кипятят 2 часа, выливают в воду, подщелачивают, отгоняют с паром 3 *л* дистиллята; дистиллят экстрагируют эфиром и получают 25,1 *г* **II** и 5—6% III, идентифицированных в виде производных. Смесь 52,5 *г* VI, 34 *г* $ZnCl_2$ и 150 *мл* C_6H_5Br нагревают при 147—152° 30 мин., при 25° добавляют 33%-ный NaOH, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт извлекают разб. к-той, кислый экстракт подщелачивают и выделяют 8 *г* II и 14 *г* (т. кип. 172—174°/1 *мм*) смеси $\sim$ 50% VII и 35—40% **VIII** (пикрат, т. пл. 186—188°). 24,5 *г* VI, 15,8 *г* $ZnCl_2$ и 150 *мл* $C_6H_5CH_3$ перемешивают 2 часа при 110°, через 15 час. обрабатывают и выделяют 3,9 *г* II и 12,6 *г* фракции с т. кип. 168—175°/1 *мм*, состоящую из 80% VI и 20% **VIII**; **VII** отсутствует в продуктах р-ции. 72 *г* **VI** и 38 *г* $ZnCl_2$ нагревают в атмосфере CO_2 до 250°; из реакционной смеси выделено 5 *г* II, 2,5 *г* VIII и значительное кол-во смолы. Смесь 4,5 *г* VII, 3,5 *г* $ZnCl_2$ и 20 *мл* C_6H_5Br нагревают 30 мин. при 150°, прибавляют 75 *мл* 33%-ного NaOH и выделяют в основном исходный **VII** с примесью **XV**.

Ю. Волькенштейн

46712. Конденсация окиси пропилена с некоторыми ароматическими углеводородами. Лихтеров В. Р., Этлис В. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2867—2871

Конденсацией окиси пропилена (I) с C_6H_6, $CH_3C_6H_5$, *n*-ксилолом, мезитиленом и анизолом в присутствии $AlCl_3$ получены соответствующие $ArCH_2CH(CH_3)OH$ (II). К суспензии 76 *г* $AlCl_3$ в C_6H_6 добавляли по каплям (5°, ток N_2) 33 *г* **I** в C_6H_6 (всего 515 *мл*), через 1 час ($\sim$20°) выливали в разб. HCl со льдом, отгоняли р-ритель и остаток перегоняли в вакууме; получен II, Ar = C_6H_5, выход 41%; 3,5-динитробензоат, т. пл. 62,5°. Аналогично получены из соответствующих углеводородов другие II (приведены Ar, продолжительность р-ции в часах, выход II в %, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_3C_6H_4$ (**IIa**), 3, 41, 97/2, —, —; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, 2, 28, 112/3, 1,5214, 0,9781; 2,4,6-$(CH_3)_3$-C_6H_2, 2, 7, 122/3, 1,5286, 0,9778 (наряду, по-видимому, с 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CH(CH_3)CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6, выход 30%, т. кип. 175°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5493, d_4^{20} 0,9660; пикрат, т. пл. 118°); $CH_3OC_6H_4$, 1,5, 20, 121,3, 1,5272, 1,0441 [наряду с $CH_3OC_6H_4CH_2CH(CH_3)C_6H_4OCH_3$, выход 18%, т. кип. 180°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5629, d_4^{20} 1,0690; пикрат, т. пл. 117,5—118,5°]. Состав **IIa** ($\sim$ 51% *о*-изомера и $\sim$ 49% *n*-изомера) установлен по окислению $KMnO_4$ с последующим переводом полученных фталевых к-т в метиловые эфиры и разделением последних. Г. Крюкова

46713. Взаимодействие простых эфиров с анилином и аммиаком. II. Взаимодействие анизола с анилином. Добровольский С. В., Полотнюк В. Я., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 12, 3196—3201

При пропускании паров $C_6H_5OCH_3$ (I) с $C_6H_5NH_2$ (II) над активной Al_2O_3 при 200° в продуктах р-ции найдены C_6H_5OH (III), $C_6H_5NHCH_3$ (**IV**) и $C_6H_5N(CH_3)_2$ (V), при 250—350° образуются также крезолы (**VI**) и ксиленолы (VII). При 250° содержание **III, IV и V** проходит через максимум, а кол-во **VI** с повышением т-ры непрерывно растет. Аналогичные закономерности найдены и для синтетич. алюмосиликатного катализатора, однако в этом случае образуется еще и *n*-$CH_3C_6H_4NH_2$ (**VIII**), кол-во которого с повышением т-ры увеличивается. Путем алкилирования III посредством **IV** и **V** в тех же условиях установлено, что образование **VI, VII** и **VIII** является следствием вторичных процессов дезалкилирования **IV** и **V** фенолами. Отсутствие в катализате $(C_6H_5)_2NH$ свидетельствует о том, что в указанных условиях в I происходит, разрыв связи CH_3—O, а не C_6H_5—O. Приведены результаты термодинамич. расчета р-ции I и II. Контактирование проводилось в проточной системе. Катализатор регенерировался после каждого опыта в токе воздуха при 500°. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 14411.

Ю. Волькенштейн

46714. Исследование в области ароматических соединений с длинной боковой цепью. II. Получение додециланилина аммонолизом *n*-хлордодецилбензола. Николенко Л. Н., Бабиевский К. К., Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 238—240

Описано получение *n*-додециланилина (I) из *n*-хлорлаурофенона (II) через *n*-хлордодецилбензол (III). 29,5 *г* **II** восстанавливают по Меервейну — Понндорфу до ундецил-(4-хлорфенил)-карбинола (**IV**), выход 94%, т. кип. 207,5°/5 *мм*, т. заст. 22,5°, $n^{25}D$ 1,5042. К 8,2 *г* $KHSO_4$ при 200° и 10 *мм* постепенно прибавляют 16,5 *г* **IV**, нагревают еще 20 мин. и перегонкой выделяют *n*-хлордодеценилбензол (V), выход 86,5%, т. кип. 214°/10 *мм*, т. заст. 25°, $n^{25,5}D$ 1,5200. Гидрированием 27,9 *г* **V** в 70 *мл* абс. спирта над 1,5 *г* скелетного Ni получают **III**, выход 91,2%, т. кип. 196,5°/5 *мм*, 213,5°/15—17 *мм*, т. заст. 9,5° $n^{20}D$ 1,4925, 12 *г* II, 52 *мл* диэтиленгликоля, 5,2 *г* NaOH и 20 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 24 часа при $\sim$ 95° и 8 час. при 185° (отгоняется $N_2H_4 \cdot H_2O$), выливают в воду и получают **III**, выход 65,7%. 10,7 *г* **III**, 1,2 *г* $CuCl_2$ и 300 *мл* 30%-ного NH_4OH нагревают при 250° 6 час., выделяют в виде хлоргидрата **I** с выходом 80,2%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 32444. В. Беликов

46715. Восстановление 5-нитрозо-2-окситолуола. Червинка, Кавка (Redukce 5-nitroso-2-hydroxytoluenu. Červinka Otakar, Kavka František), Chem. listy, 1957, 51, № 8, 1517—1520 (чешск.)

Разбавленную H_2SO_4 прибавляют по каплям к охлажд. до —5° водн. р-ру Na-*о*-крезолата, содержащему $NaNO_2$, при одновременном пропускании CO_2 и получают с 63%-ным выходом 5-нитрозо-2-окситолуол (I), т. пл. 133—134°. При восстановлении **I** над Pt в CH_3OH при $\sim$20° образуется с 37%-ным выходом 5-амино-2-окситолуол (II), т. пл. 174°. **II** можно также получить восстановлением **I** при помощи H_2S в 25%-ном NH_4OH при 45—50° (50%) или же восстановлением **I** при помощи Sn и HCl-к-ты (82%). При ацетилировании или же формилировании, проведенных обычным способом, образуются соответственно 5-ацетиламино-2-окситолуол (**III**), т. пл. 179° (из воды), или же 5-формиламино-2-окситолуол, т. пл. 148,5—149° (из воды). Смесь хлоргидратов, полученную восстановлением 42,5 *г* **I** при помощи 67,5 *г* порошкообразного Fe в 330 *мл* 33%-ной HCl-к-ты, переводят при помощи Na_2CO_3 в смесь оснований (51 *г*), которую на основании различной растворимости разделяют в смеси 65 *мл* CH_3COOH и 450 *мл* воды. Растворимая фракция после ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ дает 10,7 *г* **III**. Нерастворимую фракцию после очистки через хлоргидрат идентифицируют как 5-амино-4-хлор-2-окситолуол (IV), т. пл. 205° (разл.; из воды); N-ацетилпроизводное, т. пл. 164° (из воды). При окислении **IV** при помощи MnO_2 в разб. H_2SO_4 образуется 5-хлор-2-метил-1,4-бензохинон, т. пл. 105° (из сп.). 85 *г* **III** после 4-часового нагревания с 45 *г* скелетного Ni в 750 *мл* CH_3OH отфильтровывают, выпаривают до 500 *мл*, прибавляют 10 *г* нового катализатора и гидри-

руют 25 час. при 165—185° и 123 *ат* начального давления, затем далее 40 час. при 240—250°. Получают 10,75 *г* 2-метилциклогексанола, т. кип. 57—61°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4621; 13,2 *г* 5-диметиламино-2-метокситолуола, т. кип. 109—120°/8 *мм*; пикрат, т. пл. 173° (из сп.); йодметилат, т. пл. 206° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 165—166° (из сп.); и 8,7 *г* в-ва с т. кип. 92—95°/0,2 *мм*, дающего щел. р-цию. В продуктах гидрирования обнаружен также триметиламин, пикрат, т. пл. 220—221° (из воды). Гидрогенизацией 10 *г* **III** над 1 *г* скелетного Co в 95 *мл* спирта 90 мин. при 170—180° и 100 *ат* начального давления получают 4,5 *г* 4-ацетиламино-2-метилциклогексанола, т. пл. 180,5—181,5° (из ацетона), и два неизвестных в-ва с т. кип. 73—75°/0,35 *мм* (150 *мл*) и т. кип. 140—155°/0,3 *мм* (400 *мг*). А. Emr

46716. Реакция хлорсульфоновой кислоты с аминофенолами. Бойленд, Мансон (The reaction of chlorosulphonic acid with aminophenols. Boyland E., Manson D.), J. Chem. Soc., 1958, Jan, 532—534 (англ.)

При взаимодействии *о*-(**I**), *м*-(**II**), *п*-аминофенола (**III**) и 2-аминонафтола-6 (**IV**) с $ClSO_3H$ (**V**) в среде C_5H_5N (**VI**) образуются соответствующие сульфаминовые к-ты (СК), а в среде $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**VII**) + CS_2 — кислые эфиры серной к-ты (КЭ). Из хлоргидрата 2-аминонафтола-1 (**VIII**) получен лишь КЭ. Идентификация СК и КЭ на хроматограммах (C_3H_7OH + + C_4H_9OH + 0,1 н. NH_4OH, 1 : 2 : 1) производилась сравнением *Rf* и цветных р-ций посредством: а) 0,5%-ного спирт. *п*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, содержащего 1 *мл* конц. HCl на 100 *мл*; б) диазотирования и сочетания с гексилрезорцином, и в) сочетания с диазотированной сульфаниловой к-той. К 1,1 *г* **V**, 2 *мл* **VII** и 10 *мл* CS_2 прибавляют 1,1 *г* **I**, через 16 час. выливают в воду, содержащую 2 *г* KOH, экстрагируют эфиром, упаривают досуха; остаток обрабатывают горячим CH_3OH, экстракт упаривают, выход K-соли *о*-аминофенилсульфата 0,5 *г* (из водн. сп.). В аналогичных условиях из 5 *г* **II** получают 1,5 *г* K-соли, а из 5 *г* **III** — 1,3 *г* K-соли · H_2O. 1,5 *г* **IV** · HCl в 0,9 *г* **V**, 4,5 *мл* **VII** и 27 *мл* CS_2 дают 0,5 *г* K-соли 2-амино-6-нафтилсульфата. К 25 *мл* **VI** и 5,8 *г* **V** прибавляют 5 *г* **II**, на другой день выливают в 100 *мл* воды, содержащей 7,5 *г* KOH, доводят pH до 6,0, экстрагируют эфиром, подщелачивают, упаривают досуха в вакууме, обрабатывают горячим CH_3OH и упаривают досуха, выход K-соли *м*-оксифенилсульфаминовой к-ты · H_2O 2,5 *г* (из водн. сп.). Аналогично из **III** получают 0,5 *г* K-соли · $2H_2O$, а из 1 *г* **IV** · HCl в 5 *мл* **VI** и 0,58 *г* **V** — 0,25 *г* K-соли 6-окси-2-нафтилсульфаминовой к-ты · H_2O. СК из **I** получают по описанному методу (см. РЖХим, 1954, 41162). К 20 *мл* **VII**, 3,5 *г* **V** и 100 *мл* CS_2 прибавляют 6 *г* **VIII**, через 16 час. выливают в 100 *мл* воды, содержащей 5 *г* KOH, экстрагируют C_6H_6, упаривают в вакууме до малого объема и выделяют 2,3 *г* K-соли 2-амино-1-нафтилсульфата. Фильтрат упаривают, растворяют в миним. кол-ве $C_4H_9OH + C_3H_7OH + H_2O$ (2 : 1 : 1), хроматографируют на целлюлозе и дополнительно получают 0,7 *г* K-соли, общий выход 35%. Ю. Волькенштейн

46717. К вопросу о синтезе ксililаминов и ксилилендиаминов. Мойсак И. Е., Хардин А. П., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 197—200

Синтезированы $CH_3C_6H_4CH_2NH_2$ (**I**) (всюду **а** *о*- и **б** *м*-изомер) и $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ (**II**) по схеме: $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (**III**) + $2CO(NH_2)_2$ (**IV**) → $C_6H_4(CH_2NHCONH_2)_2$ · · HBr → **II**. 200 *г* *м*-$CH_3C_6H_4CH_2Br$ + **IV** выдерживают при 140° до расплавления **IV** и нагревают до 160° (саморазогревание до 190°), затем 3 часа при 200°, добавляют 0,75 *г* воды, отделяют 180 *г* осадка, 90 *г* которого обрабатывают 140 *г* NaOH в 0,4 *л* воды и перегоняют с паром; дистиллят подкисляют HCl, выпаривают досуха и выделяют 25%-ным NaOH **Iб**, выход 56,5%, т. кип. 92—93°/14 *мм*; **Iб** · HCl, т. пл. 208°. Аналогично получают **Iа**, выход 62,5%, т. кип. 80—81°/6 *мм*; **Iа** · HCl, т. пл. 220°. Аналогично из 0,1 моля **IIIб** и 0,8 моля **IV** получают **IIб**, выход 45%, т. кип. 139—140°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,5693, и сплавлением (180°, 15 мин.) 155 *г* **IIIа** с 202 *г* **IV** получают **IIа**, выход 50%, т. кип. 133—135°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5690; пикрат, т. пл. 170°. Г. Крюкова

46718. Изучение местноанестетических средств. XVI. Лёфгрен, Тегнер, Такман (Studies on local anesthetics. XVI. Löfgren Nils, Tegnér Claës, Takman Bertil), Acta chem. scand., 1957, 11, № 10, 1724—1737 (англ.)

Синтезирован ряд аналогов ксилокаина общей ф-лы RNHCOCH(R′)R″ (**I**), где R = арил, R′ = H или CH_3, R″-остаток амина (жирного или гетероциклич.). Синтез осуществляют по схеме: RNH_2 действием галоидацилгалогенидов ранее известными методами превращают в α-хлорациланилиды (ХАА), из которых действием аминов получают **I** и их соли. Для получения **I** — третичных оснований 0,1 моля ХАА, 0,26 моля вторичного амина и 70 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 5 час. (метод А) или выдерживают 5 час. при 80° в автоклаве (метод Б), извлекают 4 н. HCl (75 и 40 *мл*), водн. экстракт после промывания эфиром подщелачивают, экстрагируют эфиром, получают **I**. Для получения **I** — вторичных оснований 0,1 моля ХАА и 0,5 моля первичного амина в 100 *мл* абс. спирта кипятят 5 час. (метод В) или выдерживают 5 час. при 100° в автоклаве (метод Г), отгоняют р-ритель в вакууме при ~ 100°, остаток и 125 *мл* 4 н. HCl нагревают 30 мин. при 50°, охлаждают, осадок высушивают, промывают C_6H_6, кислый фильтрат промывают эфиром, присоединяют твердый осадок, выделяют **I** посредством 5 н. NaOH. Приводятся R, R′, R″, метод, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и (или) т. пл. в °С (испр.; в скобках р-ритель), соль, т. пл. в °С (испр.; в скобках р-ритель): C_6H_5, H, 2-метилпиперидил-1, А, 77, 74—75 (петр. эф.), —, —; 2-$CH_3C_6H_4$, H, NHC_5H_{11}, В, 90, 162—163/0,3, хлоргидрат (ХГ), 218—219 (неиспр.; C_3H_7OH), метансульфонат, 124—125 ($CH_3COC_2H_5$); Ar [здесь и далее Ar = 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$], H, NH-*изо*-C_5H_{11}, В, 83, 42—43 [$(C_4H_9)_2O$], ХГ, 211—213 (водн. сп.); Ar, H, пирролидил-1, Ar, 73, 82—83 [петр. эф. + $(C_4H_9)_2O$], —, —; Ar, H, 2-метилпиперидил, А, 90, 118—120 (не испр.; ксилол), —, —; Ar, CH_3, NHC_2H_5, Г, 90, 86—88 [петр. эф. + $(C_4H_9)_2O$], ХГ, 248—250 (C_3H_7OH); Ar, CH_3, NHC_3H_7, Г, 89, 76—77 [$(C_4H_9)_2O$], ХГ, 200—201 ($CH_3COC_2H_5$ + C_3H_7OH); Ar, CH_3, $NHCH(CH_3)_2$, Г, 87, 86—87 [$(C_4H_9)_2O$], —, —; Ar, CH_3, NHC_4H_9, В, 80, 40—42 (петр. эф.), ХГ, 153—157 ($CH_3COC_2H_5$); Ar, CH_3, *изо*-C_4H_9NH, Г, 93, 65—66 [$(C_4H_9)_2O$], —, —; Ar, CH_3, $N(CH_3)_2$, Б, 93, 70—72 [$(C_4H_9)_2O$], ХГ, 196—198 (диоксан + C_3H_7OH); Ar′ (здесь и далее Ar′ = 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, H, NHC_3H_7, Г, 86, 175/0,6, 60—61 [петр. эф. + $(C_4H_9)_2O$], ХГ, 277—278 (не испр.; диоксан + + C_3H_7OH); Ar′, H, $NHCH(CH_3)_2$, Г, 65, 163—164/0,4, 81—83 (очистка через ХГ), ХГ, 218—220 ($CH_3COC_2H_5$); Ar′, H, NHC_4H_9, В, 67, 180—181/0,6, 59—60 [не испр.; петр. эф. + $(C_4H_9)_2O$], ХГ, 237—238 (не испр.; вода); Ar′, H, NH-*изо*-C_4H_9, В, 94, 73—74 [$(C_4H_9)_2O$], —, —; Ar′, H, NH-*изо*-C_5H_{11}, В, 87, 58—60 [не испр.; $(C_4H_9)_2O$], ХГ, 236—238 (водн. сп.); Ar′, H, NHC_6H_{11}, В, 83, 71—72 [$(C_4H_9)_2O$], ХГ, 261—262 [$(C_4H_9)_2O$ + сп.]; Ar′, H, $N(CH_3)_2$, Б, 77, 73—74 (не испр.; лигр.), —, —; Ar′, H, пиперидил-1, А, 72, 111—114 [$(C_4H_9)_2O$], ХГ, 197—199 [C_3H_7OH + $(C_4H_9)_2O$]; Ar′, CH_3, NHC_2H_5, Г, 88, 100—101 [$(C_2H_9)_2O$], ХГ, 145—146 (C_4H_9OH); Ar′, CH_3, NHC_3H_7, Г, 93, 67—70 (петр. эф.), ХГ, 236—239 (разл.; *изо*-C_4H_9OH); Ar′, CH_3, *изо*-C_3H_7NH, Г, 85, 158—159/0,3, 92—94 (петр. эф. + бзл.), ХГ, 212—214 ($CH_3COC_2H_5$);

Ar′, CH_3, NHC_4H_9, B, 88, 67—69 (очистка через ХГ), ХГ, 203—208 (диоксан); Ar′, CH_3, *изо*-C_4H_9NH, B, 78, 65—67 (очистка через ХГ), перхлорат, 212—213 (сп.). Подробно обсуждается зависимость местноанестетич. действия (МАД) от строения. Многие I по силе и продолжительности МАД превосходят ксилокаин. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 25126. В. Скородумов

46719. **Противотуберкулезные средства. XIII. Получение 3-амино-4-алкоксипропенилбензолов. Будешинский, Шваб** (Antituberkulosní látky. XIII. Příprava 3-amino-4-alkoxy-propenylbenzenů. Buděšínský Zdeněk, Šváb Alois), Chem. listy, 1957, 51, № 5, 961—963 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 5, 1645—1648 (нем.; рез. русск.)

Туберкулостатическая активность 3-амино-4-алкоксипропенилбензолов (I) (от CH_3 до C_4H_9) увеличивается с ростом алкоксильного радикала. I синтезированы последовательным нитрованием *п*-алкоксипропиофенонов в 3-нитро-4-алкоксипропиофеноны, восстановлением их изопропилатом алюминия (II) в 1-(4′-алкокси-3′-нитрофенил)-пропанолы-1, которые при дегидратации и восстановлении переходят в I через 4-алкокси-3-нитропропенилбензолы. К р-ру 5,3 *г* *п*-этоксипропиофенона (<5°) в 15 *мл* 90%-ной H_2SO_4 при 0° за 1 час добавлена смесь по 1,95 *мл* конц. HNO_3 и H_2SO_4 после 30 мин. перемешивания вылито на лед, выход 3-нитро-4-этоксипропиофенона (III) 82%, т. пл. 78—79°. После 6 час. кипячения от смеси 28 *г* **III**, 47 *г* II и 450 *мл* изопропилового спирта отогнан р-ритель, остаток разложен 160 *мл* 3 н. HCl, в-во извлечено эфиром и промыто водой, выход 1-(3′-нитро-4′-этоксифенил)-пропанола-1 (IV) 73,6%, т. кип. 155°/0,5 *мм*. При 20-часовом кипячении р-ра 10,5 *г* **IV** и 0,5 *г* J_2 в 60 *мл* ксилола отщепляется вода и с выходом 82,8% образуется 3-нитро-4-этоксипропенилбензол (**V**), т. кип. 125—127°/0,5—0,7 *мм*, т. пл. 36—37°. Смесь 6 *г* **V**, 74 *мл* спирта, 22,8 *г* 20%-ной CH_3COOH и 20,7 *г* железных стружек кипятят 2 часа, нейтрализуют NaOH, фильтрат после упаривания и подкисления промывают C_6H_6 и 5 н. NaOH осаждают 3-амино-4-этоксипропенилбензол, выход 76,2%, т. пл. 68,5—69,5° (из 50%-ного сп.). Также синтезированы остальные **I**. В смесь 142 *мм* петр. эфира, 58 *г* $AlCl_3$ и 55,5 *г* пропионилхлорида за 1 час при 0° добавляют 54,5 *г* пропоксибензола, после обычной обработки получают 36 *г* 4-пропоксипропиофенона, т. кип. 155—158°/11 *мм*, т. пл. 29—30°. Получены также (приведены выход в %, т. пл. в °C или т. кип. в °C/*мм*): 3-нитро-4-пропоксипропиофенон, 61,6, 66; 3-нитро-4-бутоксипропиофенон, 60, 61; 1-(3′-нитро-4′-пропоксифенил)-пропанол-1, 83, 170/0,5; 1-(3′-нитро-4′-бутоксифенил)-пропанол-1, —, —; 3-нитро-4-пропоксипропенилбензол, 80, 125/03; 3-нитро-4-бутоксипропенилбензол, 72, 36—37; 3-амино-4-пропоксипропенилбензол (хлоргидрат), 66,4, 185—186; 3-амино-4-бутоксипропенилбензол (хлоргидрат), 79, 173—174. Сообщение XII см. РЖХим, 1957, 34410. J. Plešek

46720. **Действие брома на некоторые *п*- и *м*-оксифенилалканоламины. Препаративно-аналитическое изучение этого класса веществ. Сообщение 4 [1]. Аве, Штольман** (Die Einwirkung von Brom auf einige *p*- und *m*-Hydroxy-phenyl-alkanolamine. Präparativ-analytische Studien zur Kennzeichnung dieser Stoffklasse. 4. Mitteilung [1]. Awe W., Stohlmann H.), Pharmazie, 1957, 12, № 10, 647—651 (нем.)

При дальнейшем изучении бромирования 4-HOC_6H_4-CHOHCHRNHR′ (I) и 3-HOC_6H_4CHOHCHRNHR′ (II) выяснилось, что при действии бромной воды в нейтр. среде (в присутствии буферных р-ров) из **I**, R = H, R′ = CH_3 (тратрат) (Iа), **I**, R = H, R′ = C_4H_9 (сульфат (Iб), I, R = H, R′ = *изо*-$C_4H_8C_6H_5$ (хлоргидрат) (Iв), и I, R = R′ = CH_3 (хлоргидрат) (Iг), образуются $Br_3C_6H_2OH$. Действие NaOBr (Br_2 в NaOH) на **Iа, б, в, г** приводит к образованию 4-HO-3,5-$Br_2C_6H_2CHO$, т. пл. 178—179° (из водн. CH_3OH), в то время как NaOBr с **II**, R = H, R′ = CH_3, или **II**, R = H, R′ = C_2H_5, дает 3-HO-2.4,6-Br_3C_6HCHO, т. пл. 118—119° (из водн. CH_3OH). В. Скородумов

46721. **L-норадреналин, прокаинамид, ацетазоламид** (Diamox). **Ван Чжень-ган,** Ясюэ тунбао, 1957, 5, № 11, 518—520 (кит.)

Изложена история открытия, хим. свойства, физиологич. действие, применение. Чэнь Чан-бай

46722. **Синтезы Фриделя-Крафтса с хлорангидридами аминокислот. Циннер, Бросман** (Friedel-Craftssche Synthesen mit Aminosäurechloriden. Zinner Helmut, Brossmann Cottfried), J. prakt. Chem., 1957, 5, № 1—2, 91—96 (нем.)

В результате р-ции Фриделя-Крафтса между C_6H_6 и хлоргидратами хлорангидридов глицина (I), *dl*-α-аланина (II), β-аланина (III) и *dl*-валина (IV) синтезированы хлоргидраты аминоацетофенона (V), *dl*-α-аминопропиофенона (VI), β-аминопропиофенона (VII) и *dl*-α-амино-β-метибутирофенона (VIII). Наилучшие результаты получены с сублимированным $AlCl_3$ *в* CS_2. В результате аналогичной р-ции из хлорангидридов бензоилглицина (IX), бензоил-*dl*-α-аланина (X), бензоил-β-аланина (XI), *dl*-α-бензоиламино-β-фенилпропионовой к-ты (XII) и бензоил-*dl*-валина (XIII) синтезированы бензоиламиноацетофенон (XIV), *dl*-α-бензоиламинопропиофенон (XV), β-бензоиламинопропиофенон (XVI), *dl*-α-бензоиламино-β-фенилпропиофенон (XVII) и *dl*-α-бензоиламино-β-метилбутирофенон (XVIII). К смеси 100 *мл* CS_2, 40 *мл* C_6H_6 и 0,06 моля тонкого порошка $AlCl_3$ при 50° за 90 мин. прибавляют 0,03 моля тонкого порошка **I**, нагревают еще 4 часа при 50°, при 0° встряхивают с 150 *г* льда и 10 *мл* конц. HCl до полного растворения, при 40—45° упаривают в вакууме, остаток растирают с 40 *мл* конц. HCl и упаривают фильтрат; выход **V** 60%, т. пл. 186° (из сп.). Аналогично **V** из 0,03 моля **II** получают **VI**, выход 52%, т. пл. 184°, и **VIII**, выход 42%, т. пл. 208—209° (из сп.). Аналогично **I** проводят взаимодействие 0,03 моля **III** с C_6H_6; после обработки льдом и HCl водн. слой подщелачивают при ~0° KOH, дважды встряхивают с 20 *мл* C_6H_6, органич. слой экстрагируют 15%-ной HCl, экстракт упаривают в вакууме при 45°; выход **VII** 38%, т. пл. 128° (из сп.). Аналогично из **IX—XIII** синтезируют **XIV—XVIII**: после разложения HCl (к-той) водн. слой экстрагируют C_6H_6 и объединенные бензольные р-ры упаривают в вакууме (приводятся в-во, выход в %, т. пл. в °C): **XIV**, 48, 123—124 (из сп.); **XV**, 72, 103 (из сп.); **XVI**, 56, 94 (из бзл.); **XVII**, 44, 137—138; **XVIII**, 49, 91 (из сп.); 0,03 моля валина и 40 *мл* CH_3COCl встряхивают с 8 *г* PCl_5 (15 мин., 0°; 4 часа, 15—20°) и охлаждают до —20°; выход **IV** 86%. Аналогично получают **XIII**, выход 71%, т. разл. 124° (из бзл.). Смесь 0,03 моля бензоил-β-аланина, 40 *мл* CH_3COCl и 8 *г* PCl_5 встряхивают 15 мин. при 0° и 15 мин. при 15—20°, добавляют петр. эфир, выпавший сироп охлаждают до —2°; выход **XI** 80%, т. разл. 95°. Ю. Волькенштейн

46723. **Получение некоторых нитро- и аминокарбанилидов. Солодушенков С. Н., Клюев В. Н., Спрысков А. А.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1361—1367

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1958, 7920) синтезированы с почти колич. выходами ArNHCONHAr′ (I) взаимодействием ArNCO (II) с Ar′NH_2 (III) или действием $COCl_2$ на N-ацетильные производные *п*-фенилендиамина. **I**, Ar = Ar′ = C_6H_4-NH_2-*п* (**Iа**), синтезирован действием $COCl_2$ на *п*-$NH_2C_6H_4N$=NC_6H_5 (**IV**) с последующим восстановлением полученного $(C_6H_5N{=}NC_6H_4NH)_2CO$ (**V**). Через

смесь 34 *г* 2-CH_3O-4-$NO_2C_6H_3NH_2$, 21 *г* Na_2CO_3 и 0,6 *л* толуола пропускают (6 час., 40—45°) $COCl_2$, затем воздух. Р-р концентрируют, получают 56% **II**, Ar = = 2-CH_3O-4-$NO_2C_6H_3$ (**IIa**), т. пл. 114,5—115°. Кипячением эквимолекулярных кол-в **IIa** с **III** в толуоле получены I (приведены Ar′, время кипячения в мин., т. пл. в °C I): 2-CH_3O-4-$NO_2C_6H_3$, 30, 275; 2-$CH_3OC_6H_4$, 60—90, 203,5 [из 80%-ной CH_3COOH (**VI**)]; 2,4-$(CH_3O)_2$-5-$CH_3C_6H_2$, 30—40, 211 (из **VI**). Ацетилированием 2-Cl-4-$NO_2C_6H_3NH_2$ с помощью $(CH_3CO)_2O$ с последующим восстановлением чугунной стружкой (75°) получен 2-Cl-4-$NH_2C_6H_3NHCOCH_3$ (**VII**), выход 90%, т. пл. 133°; фосгенирование **VII** в водн. р-ре CH_3COONa при 30—35° дало **I**, Ar = Ar′ = 3-Cl-4-$NHCOCH_3C_6H_3$ (**Iб**) с выходом 94—95%, т. пл. 299,5° (из лед. CH_3COOH). Нагревание **Iб** 5 час. в запаянных трубках при 200° с 12,5%-ным водн. NH_3 приводит к полному гидролизу **Iб**. При 100° в тех же условиях или кипячении 2 часа с 10%-ным NaOH или кипячение 10 мин. со смесью конц. HCl и воды (1 : 1) **Iб** не изменяется. Нагревание **Iб** с 50%-ной H_2SO_4 (420 мин., 77°) приводит к **I** (Ar = Ar′ = 3-Cl-4-$NH_2C_6H_3$) (**Iв**), выход 86%, т. пл. 248° (разл.; из 50%-ного сп.); **Iв** · HCl, т. пл. ~ 247° (разл.); повышение т-ры ведет преимущественно к гидролизу по карбамидной группе. Аналогично получен I, Ar = Ar′ = 3-CH_3O-4-$NHCOCH_3C_6H_3$ (**Iг**), т. пл. 251,5—253° (разл., из разб. CH_3COOH); гидролизом **Iг** (нагревание 10—15 мин. с разб. HCl, 1 : 1) получена HCl-соль I, Ar = Ar′ = 3-CH_3O-4-$NH_2S_6H_3$ (**Iд**), т. пл. 228° (разл.); осаждением NH_3 выделен **Iд**, т. пл. 191°. 2-CH_3O-5-$ClC_6H_3NH_2$ ацетилировали, нитровали и восстанавливали до 2-CH_3O-5-Cl-4-$NH_2C_6H_2NHCOCH_3$ (**VIII**), т. пл. 150—153° (из воды); фосгенированием **VIII** в водн. р-ре при 35—40° получен **I**, Ar = Ar′ = = 2-Cl-4-$NHCOCH_3$-5-$CH_3OC_6H_2$ (**Ie**), выход 81%, т. пл. 221,5—222,5° (из C_5H_5N). Гидролизом 3,6 *г* **Ie** (кипячение 10—15 мин. с 80 *мл* 20%-ной HCl) получено 2 *г* **I**, Ar = Ar′ = 2-Cl-4-NH_2-5-$CH_3OC_6H_2$, т. пл. 315° (очищен осаждением NH_3 из HCl-соли). В р-р 30 *г* Na_2CO_3 в 0,6 *л* воды прибавляют при 20—30° и размешивании 20 *г* **IV** в 200 *мл* C_6H_6 и одновременно пропускают $COCl_2$ (1,5—2 часа); из бензольного слоя выделяют **V**, выход 32,7%, т. пл. 258° (разл.); применение вместо **IV** *n*-$NH_2C_6H_4N{=}NC_6H_4SO_3H$-*n* повышает выход **V** до 50% и позволяет проводить процесс в водн. р-ре. 3 *г* **V** в 100 *мл* воды восстанавливают (1,5 часа, 100°) чугунной стружкой; через 1 час подщелачивают, отгоняют с паром $C_6H_5NH_2$, фильтруют горячим; после отгонки в вакууме до 1/4 объема получают 87% **Ia**, не плавится до 315°. Г. Крюкова

46724. Получение аминокарбанилидов. Клюев В. Н., Спрысков А. А., Солодушенков С. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 11, 1672—1677

Получены (4-NH_2-2-R-5-R′$C_6H_2NH)_2CO$ (I) и 2-R-4-R′-5-R″$C_6H_2NHCONHC_6H_3OCH_3$-2-NH_2-4 (II) восстановлением соответствующих нитрокарбанилидов (РЖХим, 1958, 7920, 46723) 7 *г* [4-NO_2-2,5-$(CH_3)_2C_6H_2NH]_2CO$ нагревают в 35 *мл* спирта и 60 *мл* воды, прибавляют 15 *мл* конц. HCl и 12 *г* Zn-пыли, фильтруют и аммиаком выделяют I (R = R′ = CH_3) (**Ia**), выход 48,5%; **Ia** и HCl · **Ia** не плавятся при 315°. Аналогично получены другие I. Приведены R, R′, т. пл. в °C, выход HCl-соли в % и т. пл. в °C: CH_3, Cl, не плавится до 315°, 63,5, не плавится до 315°; C_2H_5O, CH_3, 184 (из 50%-ного сп.), —, 289 (разл.; из воды); C_2H_5O, C_2H_5O, 199 (из сп., выход 50%), —, не плавится до 315°. 45 *г* чугунных стружек, 100 *мл* воды и 7 *мл* 80%-ной CH_3COOH нагревают 1 час при 90—95° и добавляют за 3 часа 11,1 *г* (4-NO_2-2-$ClC_6H_5NH)_2CO$ и 100 *мл* воды, через 5,5 часа (90—95°) нейтрализуют, фильтруют и экстрагируют осадок CH_3OH, получают 63% **I** (R = Cl, R′ = H), т. пл. 287° (возгоняется; из воды); HCl-соль не плавится при 315°. Аналогично получены другие I (приведены R, R′, выход в %, т. пл. в °C и т. пл. в °C HCl-соли): Cl, Cl (**Iб**), 61, не плавится при 315°, —; CH_3O, H, 50—60, 192 (из воды), 279 (разл.); CH_3O, CH_3O, 45—50, 236 (разл.; из бзл.), не плавится при 315°; CH_3O, CH_3, 50, 230 (разл.; из 50%-ного CH_3OH), 277 (разл.); CH_3O, Cl, 70, 254—256 (из CH_3OH), 293. Аналогично получены **II** (приведены R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C и т. пл. в °C HCl-соли): CH_3O, H, H, 20—25, 166 (из сп.), 209 (из воды); CH_3O, CH_3O, CH_3, 82, 175 (из воды), 200 (разл.; из воды). **Iб** получен также с выходом 58% восстановлением соответствующего нитропродукта Na_2S. При определении т-р плавления капилляр часто вносился в нагретый прибор (см. ссылки выше). Г. Крюкова

46725. Получение некоторых диазоцианидов. Гриффитс, Вудс (The preparation of some diazocyanides. Griffiths V. S., Woods M. F.), Research, 1957, **10**, № 8, 330—331 (англ.)

Экспериментально доказывается влияние облучения на результаты р-ции 4-$BrC_6H_4N_2Cl$ с KCN в спирте по ранее описанному методу (РЖХим, 1954, 42647). В отсутствие света или при облучении фиолетовым светом образуется только *транс*-4-$BrC_6H_4N_2CN$ (*транс*-I), т. пл. 134°. При облучении красным светом получают *цис*-I, т. пл. 42—43°; при дневном освещении — смесь двух изомеров. Перекристаллизацией из CCl_4 *цис*-I превращается в *транс*-I. В. Скородумов

46726. Роданирование изомерных аминоацетофенонов. Сообщение II. Дитиоцианáцетофеноны. Каньоли, Риччи, Феди (Solfocianurazione degli aminoacetofenoni isomeri. Nota II. Disolfocian-acetofenoni. Cagnoli Nerina, Ricci Adolfo, Fedi Nada), Ann. chimica, 1957, **47**, № 5, 606—617 (итал.)

Синтезирован ряд S-содержащих производных ацетофенона, а также тиохроманонов и тионафтенов. Диазотированием 10 *г* 2-тиоциан-5-аминоацетофенона в 50 *мл* HCOOH (*d* 1,2) и 13 *мл* конц. HCl р-ром 3,6 *г* $NaNO_2$ в малом кол-ве воды (0—5°) и последующей р-цией диазораствора с конц. водн. р-ром 6 *г* $Cu_2(SCN)_2$ и 30 *г* KSCN получен 2,5-дитиоцианацетофенон (I), т. пл. 117—118° (из сп.). **I** приготовлен тем же способом из 2-амино-5-тиоцианацетофенона. При нагревании 10 *г* **I** с водн. р-ром Na_2S на водяной бане получен 2,5-димеркаптоацетофенон (**II**), т. пл. 58—59° (из петр. эф.). При кипячении (10 мин.) р-ра **II**, полученного восстановлением 10 *г* **I**, с р-ром 13 *г* β-бромпропионовой к-ты (**III**), нейтрализованной 7 *г* $NaHCO_3$, образовалась ацетофенон-2,5-дитиопропионовая к-та (**IV**), т. пл. 155—156° (из воды). Циклизация 2 *г* **IV** в 10 *мл* конц. H_2SO_4, насыщ. P_2O_5 (60—70°, 1 час), или в 20 *г* полифосфорной к-ты (**V**) (120—130°, 10 мин.) привела к 8-ацетилтиохроманон-6-тиопропионовой к-те (**VI**), выход 70%, т. пл. 152° (из воды). **VI** образовалась также при р-ции 10 *г* 6-тиоциан-8-ацетилтиохроманона с водн. р-ром 10 *г* Na_2S (~ 100°) и последующим взаимодействии с щел. р-ром 6 *г* **III**. При циклизации 2 *г* **IV** в 40 *г* **V** (150—160°, 0,5 часа) с выходом 15% получен линейный *несимм*-10-ацетилдитиохроманон, т. пл. 258—259° (разл.; из сп.), который синтезирован также циклизацией 2 *г* **VI** в 20 *г* **V** (120—130°, 10 мин.). Циклизацией 2 *г* 5-ацетаминоацетофенон-2-тиопропионовой к-ты в 20 *г* **V** (130—140°, 10 мин.) получен 6-ацетамино-8-ацетилтиохроманон (**VII**), т. пл. 217—218° (из сп.). Кислотное омыление **VII** привело к 6-амино-8-ацетилтиохроманону (**VIII**), т. пл. 161—162° (из воды). Аналогично **I** из **VIII** синтезирован 6-тиоциан-8-ацетилтиохроманон, т. пл. 133—134° (из сп.). Р-цией 10 *г* **I**, 20 *г* Na_2S, 8 *г* $CH_2ClCOOH$ и 7 *г* $NaHCO_3$ аналогично **IV** получена ацетофенон-2,5-дитиогликолевая к-та (**IX**), т. пл. 153—154° (из воды). Циклизация 5 *г* **IX** в 50 *мл* 40%-ного KOH (кипяче-

ние несколько минут) привела к 2-карбокси-3-метилтионафтен-5-тиогликолевой к-те, т. пл. 274—275° (разл.; из сп.). Аналогично I из 5-аминоацетофенон-2-тиогликолевой к-ты получена 5-тиоцианацетофенон-2-тиогликолевая к-та (X), т. пл. 149—150° (из CH_3OH). Подобно I из аминотионафтена синтезирована 3-метил-5-тиоциантионафтен-2-карбоновая к-та (**XI**), т. пл. 232—233° (из сп.). **XI** образовалась также при циклизации 5 *г* X в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 15 *г* безводн. CH_3COONa (кипячение 0,5 часа). Взаимодействием Na-соли **XI** (из 10 *г* **XI** и 3,4 *г* $NaHCO_3$) и конц. водн. р-ра 10 *г* Na_2S (нагревание ~ 30 мин.) и последующей р-цией с щел. р-ром 6,2 *г* **III** получена 2-карбокси-3-метилтионафтен-5-тиопропионовая к-та (**XII**), т. пл. 261—262° (из сп.). При циклизации 2 *г* **XII** в 20 *г* V (140—150°, 15—20 мин.) получен 2-карбокси-3-метилтионафтен-5,6-дигидротио-γ-пирон, не плавится до 340° (из сп.). Аналогично **XII** из 10 *г* **XI** р-циями последовательно с 3,4 *г* $NaHCO_3$, 10 *г* Na_2S и Na-солью 2-хлор-5-нитробензойной к-ты (из 8 *г* к-ты и 3,5 *г* $NaHCO_3$) синтезирован 2-карбокси-3-метилтионафтен-5-(2′-карбокси-4′-нитрофенилсульфид (**XIII**), т. пл. 324—325° (из сп.). Циклизацией 2 *г* **XIII** в 10 *мл* р-ра P_2O_5 в конц. H_2SO_4 (60—70°, 1 час) получен 4-нитротиоксантон-8,9-(2′-карбо-3″-метил)-тиофен, т. пл. 343—344° (из $C_6H_5NO_2$). Аналогично **I** из 3-тиоциан-4-аминоацетофенона образовался 3,4-дитиоцианацетофенон (XIV), т. пл. 93—93,5° (из водн. CH_3OH). Подобно **II** восстановлением **XIV** получен 3,4-димеркаптоацетофенон (XV), т. пл. 66—67° (из петр. эф.). Из **XV** аналогично IX синтезирована ацетофенон-3,4-дитиогликолевая к-та, т. пл. 176—177° (из воды). Из **XIV** аналогично III получена ацетофенон-3,4-дитиопропионовая к-та, т. пл. 146° (из воды). Нагревание 5 *г* 4-аминоацетофенон-5-тиопропионовой к-ты (**XVI**) с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (кипячение 15 мин.) привело к 7-ацетилбензгидро-4-кетотиазину, т. пл. 204—205° (из воды), который образовался также при циклизации 2 *г* **XVI** в 20 *мл* V (110—120°, 10 мин.). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 55046. А. Сергеев

46727. Изучение реакции сульфирования. XLIII. Сульфирование бензола на дисульфокислоты. **Спрысков А. А., Старков С. П.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2780—2786

Сульфирование C_6H_6 моногидратом (6 : 1 моль C_6H_6) при нагревании 2 или 10 час. при 115—252° в запаянной трубке в приборе Эйкмана показало, что образование дисульфокислот начинается несколько ниже 115° (11,6%, из них *п*-бензолдисульфоксилоты (I) ~ 3,5% от суммы дисульфокислот) при конц. H_2SO_4 в смеси ~ 96,5% и заканчивается за 2 часа при 206° и конц. H_2SO_4 в смеси 91,5%. При 150—178° оразуется ~ 5,5—11% I, по-видимому, в результате только прямого сульфирования моносульфокислоты (II) бензола; с повышением т-ры (206—252°) кол-во I возрастает до ~ 12—16% от суммы дисульфокислот как за счет прямого сульфирования II, так и вследствие изомеризации основного продукта р-ции (89,8—80%)-*м*-дисульфоизомера (III) (ср. РЖХим, 1957, 68823). Образование трисульфокислоты (6,1% при сульфировании III 4 молями моногидрата) возможно лишь при 250° или несколько ниже. Добавка Na_2SO_4 не оказывает влияния. Во всех случаях получен также 1% $(3\text{-}SO_3HC_6H_4)_2SO_2$ (IV). Сульфирование 25%-ным олеумом (2,5 моля SO_3 на моль C_6H_6) 10 час. при 96—119° дало ~ 4% I, ~ 80% III и 12—15% **IV**. При сульфировании 60%-ным олеумом (без размешивания, 10 час., 96—150°) кол-во I падает до 1%, а кол-во IV возрастает до 29%; при этом получено III ~ 66—73%; при добавлении по каплям C_6H_6 к 62%-ному олеуму (45°, размешивание) с последующим нагреванием за 1,5 часа до 90° и выдержкой 3 часа при 90° выход IV снижается до 17%. При 2-стадийном сульфировании по методу (Fierz-David H. E., Stamm G., Helv. chim. acta, 1942, 25, 365) сначала 20%-ным олеумом (40—45°, 0,4 моля SO_3 на моль C_6H_6, 1,5 часа нагревания до 90° и 1 час выдержки при 95°) затем 65%-ным олеумом (не выше 75°, 2,2 моля SO_3 на моль C_6H_6, выдержка 3 часа при 90°) получена сульфосмесь, содержащая 10—13% **IV** и 1% **I**. Установлено, что наиболее выгодным методом получения **III** является сульфирование C_6H_6 65%-ным олеумом (30—40°, 1,5 моля SO_3 на моль C_6H_6, 2 часа до 90°, 3 часа выдержки при 90°) сульфосмеси, получаемой «парофазным» сульфированием C_6H_6 на **II**. При этом полученная сульфосмесь содержит 1% **I**, 7—8% **IV** и избыточной H_2SO_4 меньше, чем в других случаях. Во всех сульфосмесях отсутствует *о*-бензолдисульфокислота, образованию которой, по-видимому, препятствуют пространственные факторы. Сообщение XLII см. РЖХим, 1957, 68824. Г. Крюкова

46728. Изучение реакции сульфирования. XLIV. Изомеризация бензолдисульфокислот. Старков С. П., Спрысков А. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3067—3071

Оптимальной конц-ией H_2SO_4 для изомеризации (ИЗ) *м*-$C_6H_4(SO_3H)_2$ (I) при 206° является 90%, а при 235° 87%. С повышением конц-ии H_2SO_4 до 100% скорость ИЗ уменьшается. Наиболее лабильная *о*-C_6H_4-$(SO_3H)_2$ в присутствии ~ 6 молей 90%-ной H_2SO_4 при 233° за 2,5 часа изомеризуется на 93%. Из I и *п*-C_6H_4-$(SO_3H)_2$ (II) протекает медленно. Равновесное состояние достигнуто нагреванием как I, так и II при 235° в течение 200 час. в присутствии 87%-ной H_2SO_4. Равновесная смесь состоит из 66,3% I и 33,7% II, что совпадает с константой равновесия процессов ИЗ, полученной расчетным путем на основе предыдущих работ, и равной 1/2. ИЗ проводилась в запаянных пробирках. Ю. Волькенштейн

46729. Изучение реакции сульфирования. XLV. К определению изомерных хлорбензолсульфокислот. Спрысков А. А., Качурин О. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3072—3075

С целью разработки метода анализа смеси *о*-, *м*- и *п*-$ClC_6H_4SO_3H$ (**Iа—в**), образование которой возможно при сульфировании ClC_6H_5, р-цией Зандмейера из *о*-, *м*- и *п*-$NH_2C_6H_4SO_3H$ получены **Iа—в** и их хлорангидриды (**IIа—в**). Даны т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): **IIа**, 142/9, 26,2; **IIб**, 128/8, 26.3; **IIв**, 165/35, 53. Найдены кривые т-р плавления двойных систем **IIа** с **IIв** и **IIб** с **IIв**, а также кривая т-ры плавления тройной смеси, при помощи которой можно определить кол-во **Iв** в смеси сульфокислот. Кол-во **Iб** определяется бромированием *м*-$CH_3NHC_6H_4SO_3H$, образующейся с выходом 100% при р-ции CH_3NH_2 (10-кратный избыток) с **Iб** в присутствии Cu_2Cl_2 (180°, 15 час.), для чего после аминирования смесь разбавляют водой, подщелачивают содой, кипятят до удаления амина, подкисляют, медь осаждают H_2S, в аликвотной части броматометрич. методом определяют сумму изомеров. В другой части после бромирования и отделения трибромзамещ. определяют весовым способом H_2SO_4 для нахождения суммы *о*- и *п*-изомеров. Ю. Волькенштейн

46730. Аммонолиз N-замещенных производных пара-хлорбензолсульфамида. Григоровский А. М., Дыханов Н. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 9, 1352—1355

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1958, 25129) при исследовании р-ции аммонолиза 4-ClC_6H_4-SO_2NHR (I) (всюду **а** R = C_2H_5, **б** R = C_6H_5, **в** R = C_5H_4N, **г** R = $SO_2C_6H_4Cl$-*п*) установлено, что побочная р-ция арилирования сульфамидной группы первоначально образовавшегося 4-$NH_2C_6H_4SO_2NHR$ (II) сопутствует аммонолизу лишь в тех случаях, когда

сульфамидная группа содержит заместитель, способный арилироваться. Аммонолизом Iа—в получены соответствующие IIа—в, при аммонолизе Iг оба атома Cl замещаются на NH_2-группу с образованием 4-NH_2-$C_6H_4SO_2NHSO_2C_6H_4NH_2$-4′, а при аммонолизе I, R = $C_6H_4SO_2NH_2$-4 (Iд), наряду с образованием 4-NH_2-$C_6H_4SO_2NHC_6H_4SO_2NH_2$-4′ (III) идет побочная р-ция арилирования, по-видимому, по схеме: n Iд + $2n NH_3 \rightarrow$ $(n - x)$ IIд + x 4-$NH_2C_6H_4SO_2$—$(HNC_6H_4SO_2)_m$—$NHC_6H_4SO_2NH_2$-4′ (IV) + $n NH_4Cl$, где n = 1, 2, 3 и т. д., x = 1, 2, 3 и т. д. и m = 2, 4, 6 и т. д. Строение IV принято на основании получения смеси II (R = H) и 4-$NH_2C_6H_4SO_3H$ (с большим преобладанием последней) при гидролитич. расщеплении IV (нагревание с 60%-ной H_2SO_4). I, где R = CH_3CO, C_6H_5CO, тиазолил-2 и пиримидил-2, гидролизуются в условиях р-ции аммонолиза с отщеплением R. 40 *г* Iа, 5 *г* $CuSO_4$, 2,5 *г* Cu и 100 *мл* 27%-ного NH_4OH нагревали 5 час. при 150—160° в автоклаве (см. ссылку выше); после обычной обработки получен IIа, выход 83,7%, т. пл. 101—102° (из воды). Аналогично получены другие в-ва (приведены в-во, выход в % и т. пл. в °C): IIб, 76, 200—201 (из сп.); IIв, 79—81, 191—192; IIг, 80, 261 (из воды); III, 48—50, 133—134 (из воды). Г. Крюкова

46731. **Исследования в области циклических арилазо-β-дикетонов. I. Конденсация индандиона-1,3 с диазосоединениями. Гудриниеце Э. Ю., Ванаг Г. Я.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 58—62

Сочетанием индандиона-1,3 с диазотированными аминами при pH 2—10 синтезированы 2-арилазоиндандионы-1,3 (I) (приведены арил и т. пл. в °C): C_6H_5 (Iа), 192—193 (из сп.); *о*-$C_6H_4NO_2$, 290—292 (из CH_3COOH); *м*-$C_6H_5NO_2$, 301—303 (из диоксана); *n*-$C_6H_4NO_2$, 311—313 (из диоксана); *n*-C_6H_4Br, 243—245 (из бзл.); *о*-C_6H_4OH, 250—252 (из сп.); *м*-C_6H_4OH, 273—274 (из сп.); *n*-C_6H_4OH, 248—249 (из сп.); *о*-$C_6H_4CH_3$, 193—195 (из сп.); *м*-$C_6H_4CH_3$, 185 (из сп.); *n*-$C_6H_4CH_3$, 203 (из сп.); α-$C_{10}H_7$, 232 (из бензилацетата (I)); β-$C_{10}H_7$, 242 (из I); *n*-$C_6H_4N{=}NC_6H_4$, 273—274 (из пиридина). I, где арил — *о*-, *м*- или *n*-C_6H_4COOH, или *n*-$C_6H_4SO_3H$, не имеют определенной т-ры плавления. Iа образует окись, т. пл. 264—265° (из I); фенилгидразон, т. пл. 241° (из CH_3COOH); азин, т. пл. 225—228° (из сп.); бромируется в уксуснокислом р-ре (12—14 час., 20°) и нитруется смесью конц. HNO_3 и CH_3COOH при 60—70° соответственно в *n*-бром-[выход 73%, т. пл. 245° (из бзл.)] и *n*-нитро-[т. пл. 273 (из CH_3COOH)]-фенилазоиндандионы-1,3; сульфированием Iа конц. H_2SO_4 (10—15 мин., 60°) с последующим высаливанием NaCl получена Na-соль I (арил — $C_6H_4SO_3H$-*n*). Д. Витковский

46732. **Синтез новых производных фенилфлуорона и их реакции с металлическими ионами. Сано** (Syntheses of new phenylfluorone derivatives and their reaction with metal ions. Sano Hirotoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 6, 671—672 (англ.)

Синтезированы 2,3,7-триокси-9-(3′-нитрофенил)-флуорон (I), 2,3,7-триокси-9-(4′-нитрофенил)-флуорон (II) и 2,3,7-триокси-9-(2′-сульфофенил)-флуорон (III). 20 *г* производного соответствующего бензальдегида растворяют в 300 *мл* 20%-ного спирта, добавляют 70 *г* оксигидрохинона в 100 *мл* спирта, 10 *мл* конц. H_2SO_4 или 30 *мл* конц. HCl, нагревают 3—4 часа, оставляют на неделю и получают I—III, выход соответственно 21, 30 и 28%, I, II, III реагируют с ионами металлов: Ge, Sn, Ti, Zr и могут быть использованы для колориметрич. определения их. Л. Лукашина

46733. **Синтез и вязкостные свойства 1-алкилнафталинов и их декагидропроизводных. Петров А. Д., Нефедов О. М., Воробьев В. Д.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 9, 1105—1110

Синтезированы разветвленные 1-алкилнафталины (I), которые гидрированием переведены в соответствующие 1-алкилдекагидронафталины (II). Установлено, что 2-стадийный литийорганич. синтез I (обработкой 1-нафтиллития (III) первичными, вторичными или третичными алкилгалогенидами) дает значительно более высокие выходы I, чем р-ция по схеме Вюрца — Фиттига. Найдено, что среди I и II, где алкил — C_8H_{17}, бóльшей вязкостью обладают I и II изостроения, причем вязкость увеличивается пропорционально числу третичных и особенно четвертичных атомов C в боковой цепи. Однако с ростом т-ры разница в вязкостях значительно сокращается, а при 125° и выше практически исчезает. К 7 *г* Li в 200 *мл* абс. эфира прибавили 3—5 *мл* 1-хлорнафталина (IV), нагрели до начала р-ции и за 105 мин. добавили остальное кол-во IV (всего 65 *г*) в 150 *мл* абс. эфира; через час (~ 20°) добавили за 105 мин. 0,8 *л* соответствующего галоидалкила в 150 *мл* абс. эфира, перемешивали 2—3 часа при 20°, кипятили 7—10 час. и обрабатывали 10%-ной CH_3COOH; фракционированием получены соответствующие I; гидрированием I над скелетным Ni при 170—190° и начальном давлении H_2 100—150 *ат* получены II. Приведены алкил и последовательно т. кип. в °C/*мм*, т. заст. (пл.) в °C, $n^{20}D$, d_4^{20} I и II: *н*-C_8H_{17} (Iа, IIа), 182/7,5 (171/4,5), 157/4,5, —2, —14,5, 1,5527, 1,4750, 0,9413, 0,8689; *н*-$C_6H_{13}CH(CH_3)$ (Iб), 173/8,5, 160,5—161/8, —60, —68, 1,5506, 1,4762, 0,9389, 0,8709; *н*-$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$ (Iв), 161,5/4, 155/8,5, —44,5, —55,5, 1,5539, 1,4769, 0,9466, 0,8739; *н*-$C_4H_9C(CH_3)(C_2H_5)$ (Iг), 144/3,5, 145—146/5, —38, —42, 1,5518, 1,4837, 0,9613, 0,8859. Все I и II застывали в стекла, за исключением Iа и IIа, которые закристаллизовывались, однако и они застекловывались при быстром охлаждении до —65° и —75°. Выход Iв, исходя из IV, в описанных условиях 35%, при этом выход побочно образующегося 1,1-динафтила (V) 32%. В случае 1-бромнафталина выход Iв 21% и выход V 62%. Обработкой III (из IV и Li) соответствующими алкилбромидами получены I (приведены алкил и выход I в %): *н*-C_4H_9 (Iд), 44; *н*-C_6H_{13}, 40; Iа, 45; Iб, 15. Из III и $C_2H_5C(CH_3)(Cl)C_4H_9$-*н* получен Iг с выходом 10%. Главными продуктами р-ции α-$C_{10}H_7X$ (X = Br или Cl) с *н*-$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2Br$ (VI) и *н*-$C_8H_{17}Br$ являются нафталин, V, а также 5,8-диэтилдодекан (из VI) и *н*-гексадекан (из $C_8H_{17}Br$). Выходы Iв и Iа соответственно 9 и 11%. Вопреки указанному ранее Iд получен по методу (Андреев Д. Н., Ж. общ. химии, 1947, **17**, 1645) с выходом 11%, т. кип. 113°/3 *мм*, т. пл. от —22° до —23°, $n^{20}D$ 1,5810, d_4^{20} 0,9743. Г. Крюкова

46734. **Исследования в области хинонов. XX. Получение нафтохинонов и дигидроантрахинонов. Гринев А. Н., Терентьев А. П.,** Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 75—78

Показано, что аддукты *n*-бензохинона (I), толухинона или хлор-*n*-бензохинона с дивинилом гладко изомеризуются кипящей CH_3COOH в гидрохиноны, окисляющиеся соответственно в 1,4-нафтохинон (II), 2-метил-II (IIа) или 2-хлор-II (IIб). Аддукты I с циклогексадиеном (III) и II с бутадиеном или III (т. пл. 85, 104—105 и 135° соответственно) изомеризованы кипящей CH_3COOH в 2-метил-5,8-эндоэтилен-5,8-дигидронафтогидрохинон-1,4, т. пл. 175—176°, 1,4-дигидро-[т. пл. 205—207° (из сп.)] и 1,4-дигидро-1,4-эндоэтилен-[т. пл. 200—202° (из сп.)]-антрагидрохиноны, окисленные горячей смесью р-ра $KBrO_3$ и 1 н. H_2SO_4 в диоксане в соответствующие хиноны, т. пл. 84—85, 210 и 176—178°. 101 *г* дивинила растворяют при 0° в 0,6 *л* CH_3COOH, добавляют 145 *г* I, оставляют на 2 дня, кипятят 4 часа, приливают 1 *л* CH_3COOH и 307 *г* CrO_3 в 307 *мл* воды, нагревают 1 час при 70—75° и выделяют II, выход 77%. Аналогично получают IIа, выход 83,6%,

IIб, выход 38,6%. Сообщение XIX см. РЖХим, 1958, 36185. Д. Витковский

46735. **Синтез этиловых эфиров и амидов замещенных 1,3-диоксинафталин-2-карбоновых кислот. Будешинский, Шваб** (Synthesa ethylesterů a amidů substituovaných kyselin 1,3-dihydroxynaftalen-2-karbonových. Buděšínský Zdeněk, Šváb Alois), Chem. listy, 1957, 51, № 7, 1333—1337 (чешск.)

Вышеназванные производные были синтезированы с целью изучения простых модельных в-в аналогов тетрациклина путем циклизации соединений общей ф-лы $ArCH_2COCH(COOC_2H_5)_2$ (I). Этиловый эфир 2,3-диокси-5-метоксинафталинкарбоновой-2 к-ты (II) и его 8-метоксианалог (III) обладают in vitro активностью по отношению к *Staphylococcus, Escherichia coli* и *Pseudomonas pyocyanea* при конц-ии 1 *мг/мл*, но неактивны против *Mycobacterium tuberculosis*. Этиловый эфир 1,3-диоксинафталинкарбоновой-2 к-ты (IV, V к-та) [полученный циклизацией I ($Ar = C_6H_5$) под действием H_2SO_4] бромируют в лед. CH_3COOH при ~ 20°, получают 4-бромпроизводное, выход 91,5%, т. пл. 168—169° (из бзл.-сп.), которое с избытком $(CH_3)_2NH$ в C_6H_6 (3 часа, ~ 20°, последующая обработка HCl-газом) дает хлоргидрат 4-диметиламинопроизводного IV, выход 72,5%, т. пл. 208—209°. Из IV действием конц. водн. NH_4OH при 70—80° 4 часа в автоклаве синтезируют амид V, выход 71%, т. пл. 174—175° (из 5%-ного сп.). К 0,02 моля $2\text{-}CH_3O\text{-}5\text{-}O_2NC_6H_3CH_2Cl$ в 25 *мл* спирта добавляют 1,4 *г* KCN в 2,5 *мл* воды, кипятят 3 часа, выливают в воду, получают соответствующий нитрил, выход 69%, т. пл. 108° (из сп.), который гидролизуют 85%-ной H_2SO_4 до амида, выход 27,2%, т. пл. 165° (из воды), последний кипячением (2 часа) с 30%-ным NaOH гидролизуют до к-ты, выход 66,5%, т. пл. 145° (из сп.). $ArCH_2COOH$ действием $SOCl_2$ переводят в хлорангидриды, которые описанным методом (J. Chem. Soc., 1950, 322) превращают в I; далее перечисляются Ar, выход хлорангидрида в % и его т. кип. в °C, выход I в % и т. кип. в °C: $o\text{-}CH_3OC_6H_4$ (Iа), —, —, 48,8, 171—175/0,8 *мм*; $2,5\text{-}(CH_3O)_2C_6H_3$ (Iб), 90, 118/0,8 *мм*, 45,5 *г* (из 0,178 моля хлорангидрида), —; $2\text{-}CH_3O\text{-}5\text{-}BrC_6H_3$ (Iв), 82, 120/0,8 *мм*, 63, т. пл. 60—61° (из бзл.-петр. эф., 1 : 3); $2\text{-}CH_3O\text{-}5\text{-}O_2NC_6H_3$ (Iг), 83,5, т. пл. 45°, 84, т. пл. 64—65° (из бзл.-петр. эф.). 0,0065 моля Iа выдерживают 2 дня при ~ 20° с 40 *г* полифосфорной к-ты (VI) (из 23 *г* H_3PO_4 и 17 *г* P_2O_5), выливают в ледяную воду, получают II, выход 88%, т. пл. 102—103° (из 80%-ного сп.); аналогично из 1,5 *г* Iб и 30 *г* VI получают III, выход 38,7%, т. пл. 143—144° (из сп.). Iв и Iг в присутствии VI при HF не удалось циклизовать. II и III действием конц. NH_4OH под давлением (см. выше) превращают в амиды, выход и т-ра плавления соответственно 67%, 207—210° и 55%, 191—193°. J. Kovář

46736. **Сульфирование диоксансульфотриоксидом ароматических и гидроароматических соединений. Гудриниеце Э. Ю., Лиелбриедис И. Э.,** Zinātn. raksti. Latv. Univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1957, 15, 291—295

При смешении 7,2 *г* диоксансульфотриоксида (I) с 4,2 *г* 1-метилнафталина в 15 *мл* дихлорэтана (II) (~ 20°) получена 1-метилнафталин-4-сульфокислота (III), выход 92%, т. пл. 122,5° (из конц. HCl); получены Na-соль III с выходом 95%, *п*-толуидиновая соль (*п*-ТС), т. пл. 220—222° (из водн. сп.), *м*-толуидиновая соль (*м*-ТС), т. пл. 207—208° (из водн. сп.). Аналогично из 2,4 *г* I и 1,5 *г* α-нафтола в 5 *мл* II получена с колич. выходом α-нафтол-2-сульфокислота; S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 169—170° (из сп.), тем же методом получена β-нафтол-6-сульфокислота, т. пл. 118° (из воды); анилид, т. пл. 168—168,5°; *п*-ТС, т. пл. 240° (из сп.); *м*-ТС, т. пл. 213°. Г. Крюкова

46737. **Ароматические диазо- и азосоединения. XXV. Изучение синтеза полиазового прямого синего. Аллан, Подстата** (Aromatické diazo- a azosloučeniny. XXV. Studium přípravy polyazové přímé modři. Allan Zdeněk J., Podstata Jiří), Chem. listy, 1957, 51, № 6, 1142—1148 (чешск.)

Изучены оптимальные условия получения красителя «Сириусовый синий светопрочный G» (I) (см. также BiOS 1945, Docs 1440/1122/C-37), получаемого диазотированием анилин-2,5-дисульфокислоты (II), сочетанием с 1-нафтиламин-7-сульфокислотой (III), новым диазотированием полученного красителя (IV) и сочетанием его с 1-нафтиламином (V), диазотированием вновь полученного красителя (VI) и сочетанием его с 2-фениламино-5-нафтол-7-сульфокислотой (VII). Выходы IV (полученного прибавлением р-ра III в диазотированную II в присутствии CH_3COONa) не зависят от скорости прибавления, от кол-ва CH_3COONa (от 0,3 до 1,5 *экв*) и от конечной кислотности среды (р-р слабокислый или нейтр. по конго). IV быстро гидролизуется разб. CH_3COOH или HCl (к-та) при 20° с образованием 4-(2,5′-дисульфобензолазо)-1-нафтол-7-сульфокислоты. VI, выделенный высаливанием, загрязнен красителем, полученным сочетанием диазо-III с V, неустойчив и при высушивании при 80° разлагается на краситель из диазо-IV с α-нафтолом. Сочетание диазотированного VI с VII дает наибольшие выходы, если проводится при 3° в аммиачной среде. I, полученный высаливанием, загрязнен красителем III → → V → VII. Приведены данные о влиянии ризличных неорганич. солей и органич. соединений на выходы I, данные о хроматографич. оценке отдельных промежуточных ступеней и данные о продуктах разложения VI. Приведена лабор. методика получения I и его очистки через Mg-соль. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1958, 11348. A. Emr

46738. **Алкилирование бензола с 1,4-дихлорбутаном в присутствии хлористого алюминия. Шадманов К. М.,** УзССР Фанлар Акад. докладлари, Докл. АН УзССР, 1957, № 11, 37—40 (рез. узб.)

Алкилированием C_6H_6 1,4-дихлорбутаном (I) в присутствии $AlCl_3$ получены тетралин (II), т. кип. 200°/730 *мм*, $n^{20}D$ 1,5370, d_4^{20} 0,9690; октагидроантрацен (III), т. пл. 70—71° (из сп.); октагидрофенантрен (IV), т. кип. 290/730 *мм*, $n^{20}D$ 1,5604, d_4^{20} 1,0340; додекагидротрифенилен (V), т. пл. 227—228° (из сп.), и трифенилен (VI). Показано, что в зависимости от т-ры и продолжительности р-ции и от соотношения реагентов получаются различные кол-ва II, III, IV, V, VI. Получены следующие данные (приведены мол. отношение I, C_6H_6 и $AlCl_3$, т-ра р-ции в °C, время в часах, выходы в % II, III, IV, V, VI): 1 : 21,3 : 0,1, 80, 7, 65, —, 7, —, 21; 1 : 21,3 : 0,1, 80, 5, 70, —, 8, —, 14; 1 : 25,6 : 0,19, 80, 4, 65,3, —, 5,1, —, 20,5; 1 : 26 : 0,21, 80, 4, 66,2, —, 12, 20,4, —; 1 : 26,8 : 0,2, 80, 2, 60, —, 20, 17,5, —; 1 : 26,8 : 0,2, 20—27, 48, 67,5, —, 18,7, 12,5, —; 1 : 35,9 : : 0,21, 0—20, 50, 55, —, 10, 20, —; 1 : 49,7 : 1, 80, 3, 57,1, —, 24,4, 12,2, —; 1 : 20,3 : 1, 2—20, 6 дней, 37,1, 31,4, 4,2, —, —; 1 : 21,5 : 1, 80, 3, 16, —, 36, —, —. Для идентификации II, III, IV и V превращены дегидрированием S в нафталин, антрацен, фенантрен и VI, т. пл. 198—199°, соответственно. VI окислением HNO_3 (*d* 1,53) при 160—180° превращен в меллитовую к-ту, т. пл. 284—285°. Т. Краснова

46739. **Продукт нового типа при реакции Вильгеродта. Байбл** (A new type of product from the Willgerodt reaction. Bible Roy H., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3924—3925 (англ.)

Показана миграция карбонильной группы к соседнему атому C в процессе р-ции Вильгеродта (РВ). Так как образующийся изомерный кетон превращается в условиях р-ции в соответствующий тиоамид, то воз-

можно, что РВ частично проходит таким путем. Взаимодействием I (R = H) с C_2H_5COCl и $AlCl_3$ получают I (R = COC_2H_5) (Iа), т. пл. 103,5—105°, $[\alpha]^{25}D$ +134° (в сп.). Хроматографированием на SiO_2 показано отсутствие примеси I (R = CH_2COCH_3) (Iб). Смесь 107,5 *г* Iа, 14,4 *г* S и 39,2 *г* морфолина (II) кипятят 10 час., растворяют в C_6H_6, после удаления последнего экстрагируют эфиром I [R = $CH_2CH_2C(=S)N(CH_2CH_2)_2O$] (Iв), выход 85,6 *г*, т. пл. 177—178,5° (из хлф.-CH_3OH). Маточный р-р хроматографируют на 1700 *г* SiO_2. Вымыванием смесью C_6H_6 + 2% этилацетата, получают Iб, выход 11,1 *г*, т. пл. 105,5—107,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ +122°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203,5—207,5°. Строение Iб подтверждено независимым синтезом: I (R = $COCH_3$) по РВ превращают в I [R = CH_2-$C(=S)N(CH_2CH_2)_2O$], т. пл. 177—180,5°, $[\alpha]^{25}D$ +101° (в сп.), гидролизом которого с H_2SO_4 в CH_3COOH получают I (R = CH_2COOH), т. пл. 144,5—147° (предварительно сжимается). Взаимодействием последнего с избытком CH_3MgBr получают Iб. Нагреванием Iб с S и II получают Iв, выход 41%. Р. Окунев

46740. Синтез 3'-метил-1,2-циклопентано-10-метилантрацена. Накадзаки, Исоэ (Synthesis of 3'-methyl-1 : 2-cyclopentano-10-methyl anthracene. Nakazaki Masao, Isoe Sachihiko), Chemistry and Industry, 1958, № 2, 43—44 (англ.)

С целью изучения антрастероидной и диенонфенольной перегруппировок кольца *B* стероидов синтезирован 3'-метил-1,2-циклопентано-10-метилантрацен (I); пикрат, т. пл. 133,5—134°. 1-метилнафтойную-2 к-ту восстанавливают $LiAlH_4$ в 1-метил-2-оксиметилнафталин, т. пл. 126—126,5°, превращаемый действием HBr в CH_3COOH в 1-метил-2-бромметилнафталин (II), т. пл. 69—70°. Из II и KCN получают нитрил, т. пл. 75,5—76,5°, гидролизованный в к-ту (III), т. пл. 165—166°. III восстанавливают $LiAlH_4$ в 2-(1-метилнафтил-2)-этанол, т. пл. 54—55°, который с PBr_3 дает 1-(1-метилнафтил-2)-2-бромэтан (IV), т. кип. 125—126°/0,006 *мм*. Из IV и Na-малонового эфира получают β-(1-метилнафтил-2)-этилмалоновый эфир, который с $(CH_3)_3COK$ и $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ дает 1-(1-метилнафтил-2)-3,3,4-трикарбэтоксипентан, т. кип. 195—200°/0,006 *мм*, гидролизованный в трикарбоновую к-ту (V). V декарбоксилируют в 1-(1-метилнафтил-2)-3,4-дикарбоксипентан, циклизацией которого PCl_5-$SnCl_2$ получают 1-оксо-2-(1-карбоксиэтил)-5-метил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен (VI), т. пл. 181—182°. VI восстанавливают по Клемменсену в 2-(1-карбоксиэтил)-5-метил-1,2,3,4-тетрагидроантрацен (две десмотропные формы), т. пл. 131° и 52—57°, который по Арндту — Айстерту превращают в 2-(1-метил-2-карбометоксиэтил)-5-метил-1, 2, 3,4-тетрагидроантрацен (VII). VII дегидрируют над 30%-ным Pd/C в 2-(1-метил-2-карбометоксиэтил)-5-метилантрацен и гидролизуют его в к-ту (VIII), т. пл. 160—160,5°. Циклизацией VIII получают 1'-оксо-I (IX), т. пл. 142—143,5°. Кетон IX восстанавливают по Клемменсену в углеводород I, т. пл. 78—79,5° (из CH_3OH); комплексное соединение с 1,3,5-тринитробензолом, т. пл. 142—142,5°. I имеет УФ-спектр, близкий 1'-октил-I, полученному из антрахолестатетраена дегидрогенизацией на Pd/C. Л. Виноград

46741. Циклогепта-[klm]-бенз-[e]-инден. Дальнейшие соображения о устойчивости сложных полициклических систем. Гарднер, Вулфман, Осборн (Cyclohepta[klm]benz[e]indene. Further considerations on the stability of complex polynuclear systems. Gardner Pete D., Wulfman Carl E., Osborn Claiborn L.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 143—148 (англ.)

Циклогепта-[klm]-бенз-[e]-инден (I) получен действием хлоранила (II) на 1,2,8,9,10,10а-гексагидро-I (III) и на 8,9,10,10а-тетрагидро-I (IV). Аналогично из аценлейдана (V) получен ацеплейдилен (VI). Из 141,5 *г* 7-кето-1,2,3,7,8,9,10,10а-октагидроциклогепта-[de]-нафталина и 269 *г* $BrCH_2CH=CHCOOCH_3$ по Реформатскому получают 148 *г* метилового эфира 7-окси-1,2,3,7,8,9,10,10а-октагидро-7-циклогепта-[de]-нафтилуксусной к-ты (VII). VII дегидратируют, гидролизуют щелочью, извлекают эфиром и получают 1,2,3,9,10,10а-гексагидро-7-циклогепта-[de]-нафтилуксусную к-ту (VIII), выход 16%, т. пл. 176—177° (из водн. CH_3COOH). VIII восстанавливают над Pd/C в CH_3COOH и получают 7,8-дигидро-VIII (β-изомер) (IX), выход колич., т. пл. 152—153,5° (из сп. или CH_3COOH). 1,43 *г* IX растворяют при 135° в 30 *г* полифосфорной к-ты, нагревают 10 мин. при 100°, гидролизуют водой со льдом и получают 2-кето-5,6,7,7а-тетрагидро-III (β-изомер), выход 65%, т. пл. 81,5—82,5°. Метиловый эфир IX (из 4,5 *г* IX, 50 *мл* CH_3OH и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4, кипячение 12 час.) и 3 *г* 40%-ного Pd/C нагревают 90 мин. при 300° в N_2, извлекают эфиром, гидролизуют и получают 7,8,9,10-тетрагидро-7-циклогепта-[de]-нафтилуксусную к-ту (X), выход 38%, т. пл. 128—129° (из этилацетата-петр. эф.). К 1 *г* 2-кето-III (XI) добавляют 2 *мл* этандитиола и 2 *мл* эфирата BF_3, размешивают 5 мин., добавляют 15 *мл* CH_3OH, отделяют масло, кристаллизуют его, промывают CH_3OH и получают этилентиокеталь XI, выход 95%, т. пл. 133—135,5° (из водн. *изо*-C_3H_7OH). К р-ру 4 *г* XI в 100 *мл* CH_3OH добавляют в 3 приема (за 30 мин.) 2,4 *г* $NaBH_4$, разбавляют 200 *мл* воды, подкисляют HCl и получают α-изомер 2-окси-III (XII), выход 98%, т. пл. 157—159° (из CH_3OH). В другом опыте (3 *г* XI, кристаллизация из CH_3COOH) получают β-изомер XII, выход 43%, т. пл. 85,5—87° (из водн. сп.). Смесь 2 *г* XII и 0,21 *г* $KHSO_4$ сублимируют при 0,25 *мм* и получают IV, выход 50%, т. пл. 100—102° (из сп.). IV восстанавливают H_2 в спирте при 1 *ат* над 5%-ным Pd/C и получают III, выход колич., т. пл. 66—67°. 0,183 *г* III и 0,65 *г* II нагревают в 10 *мл* ксилола 20 час. при 135° в N_2, добавляют эфир, экстрагируют 10%-ным р-ром NaOH (5 × 15 *мл*), эфирный слой упаривают в вакууме, остаток растворяют в петр. эфире и хроматографируют на Al_2O_3, промытой к-той, вымывают петр. эфиром и получают II, вымывают смесью эфир-петр. эфир (1 : 10) и получают I, выход 32%, т. пл. 197—200° (сублимация при 0,1 *мм*), аналогично из 0,11 *г* IV и 0,28 *г* II получают I, выход 18%, т. пл. 187—193°, и из 1 *г* V и 3,8 *г* II получают VI, выход 15%, т. пл. 156—161° (из гептана). 15,6 *мг* I гидрируют в спирте над Pt и получают III. К р-ру 3,5 *г* Li в 600 *мл* NH_3 добавляют р-р 22 *г* 3,3а,4,5-тетрагидро-2H-бенз-[e]-инден-2-он-1-илуксусной к-ты (XIII) в 100 *мл* диоксана, размешивают 45 мин., добавляют NH_4Cl до обесцвечивания, после испарения NH_3 растворяют в воде, экстрагируют эфиром, подкисляют водн. слой и получают 1,9а-дигидро-XIII, выход 83%, т. пл. 179—181° (из сп.). К р-ру 96 *г* циклогептанона (XIV) и 80 *г* фурфурола (XV) в 100 *мл* спирта добавляют при т-ре ⩽5° 5 *мл* 45%-ного водн. KOH, размешивают 1 час при 12° и 2 часа при 25°, извлекают 300 *мл* C_6H_6 и выделяют 2-фурфурилиден-XIV (XVI), выход 28%, т. кип. 185—188°/29 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 157,0—158,5° (из хлф.-CH_3OH), остаток кристаллизуют и получают 2,7-бисфурфурилиден-XIV, выход 6%, т. пл. 110—112° (из этилацетата-петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 222—223° (из хлф.-CH_3OH). Аналогично из 100 *г* XV и 98,2 *г* циклогексанона (XVII) получают 2-фурфурилиден-XVII, выход 18%, т. пл. 46—47°; ДНФГ т. пл. 190—192°, и 2,6-бисфурфу-

рилиден-XVII, выход 32%, т. пл. 143—145°. 95 *г* **XVI**, 200 *мл* спирта и 100 *мл* конц. HCl нагревают 1 час при 55°, кипятят 90 мин., экстрагируют петр. эфиром, перегоняют при 125—170°/26 *мм*, дистиллят кипятят 90 мин. с 7 *г* KOH в 150 *мл* воды, экстрагируют эфиром, водн. слой подкисляют и получают β-(5,6,7,8-тетрагидроциклогепта-[b]-фурил-2)-пропионовую к-ту, выход 4%, т. пл. 103,0—104,5° (из **XVII**). К р-ру 80 *г* бензосуберона и 50 *г* **XV** в 200 *мл* спирта добавляют 3 *мл* 45%-ного KOH при т-ре ⩽ 50°, оставляют на 2 часа при 25°, разбавляют 250 *мл* воды, фильтруют и получают 6-фурфурилиденбензосуберон-5 (**XVIII**), выход 98%, т. пл. 126—127° (из этилацетата). 112 *г* XVIII, 600 *мл* спирта и 275 *мл* конц. HCl кипятят 18 час., упаривают при 20 *мм*, кипятят 4 часа с 700 *мл* CH_3COOH, разбавляют 2 *л* воды, экстрагируют эфиром и получают β-(5,6-дигидробензоциклогепта-[3,4-b]-фурил-2)-пропионовую к-ту, выход 3%, т. пл. 133—134° (из бзл.). Все т-ры плавления исправлены. Приведен УФ-спектр I. Л. Виноград

46742. **Синтез некоторых линейных тетрациклических веществ. Гейтс, Диккинсон** (The synthesis of some linear tetracyclic substances. Gates Marshall, Dickinson Clifford L., Jr), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1398—1403 (англ.)

Исходя из *о*-(2,5-диметоксибензоил)-бензойной к-ты (I) синтезирован 5,12-диокси-1,6-дикето-1,2,3,4,6,11-гексагидро-11-метилнафтацен (II) по схеме: I + CH_3MgJ → → 3метил-3-(2,5-диметоксифенил)-фталид (III) → *о*-[1-(2,5-диметоксифенил)-этил]-бензойная к-та (IV); амид IV (V) + β-карбометоксипропионовая к-та (VI) → β-{2,5-диметокси-4-[1-(*о*-карбоксамидофенил)-этил]-бензоил-пропионовая к-та (VII); этандитиол + **VII** → этилентиокеталь VII, 4-[*о*-$NH_2COC_6H_4CH(CH_3)$]-3,6-$(CH_3O)_2$-$C_6H_2C(SCH_2CH_2S)CH_2CH_2COOH$ (**VIII**) → γ- 2,5-диметокси-4-[1-(*о*-карбоксамидофенил)-этил]-фенил - масляная к-та (IX) → 5,8-диметокси-7-[1-(*о*-карбоксамидофенил)-этил]-тетралон-1 (X) → 5,8-диокситетралон-1 (**XI**) → 5,8-диокси-7-[1-(*о*-карбоксифенил) -этил]-тетралон-1 (**XII**) → → II. Попытка получения тетрациклич. системы из **IV** через 1,4-диметокси-10-метилантрон-9 (**XIII**), 1,4-диокси-10-метилантрон-9 (**XIV**) и 10-метил-1,4,9,10-тетрагидро-,1,4,9-трикетоантрацен (**XV**) потерпела неудачу на стадии конденсации XV с бутадиеном-1,3. Не удались также попытки циклизации **VIII** в различных условиях. В продуктах р-ции обнаружены VII и V. Попытки получения этилентиокеталей XIV и β-{2,5-диокси-4-[1-(*о*-карбоксамидофенил)-этил]-бензоил}-пропионовой к-ты (**XVI** к-та) не дали желаемого результата. Сняты ИК-спектры **VII** и **II**. Из CH_3MgJ (из 0,525 моля Mg и 0,525 моля CH_3J) в 250 *мл* эфира и 0,2 моля I (Dufraisse C., Allais A., Bull. Soc. Chim., 1944, 11 (5), 531) получено 85% неочищ. **III**, т-ра плавления очищ. хроматографированием на Al_2O_3 (C_6H_6-петр. эф.) 83—84° (из C_6H_{14}) (здесь и далее т-ры плавления исправлены). Смесь 0,17 моля **III**, 200 *мл* спирта, 1 *л* 15%-ного NH_4OH, 120 *г* Zn-пыли и 50 *мл* 1 н. $CuSO_4$ кипятят 20 час., осадок нагревают при ~ 100° с 250 *мл* 10%-ного NaOH и подкисляют фильтрат; выход **IV** 83%, т. пл. 164—165,5° (из бзл.); метиловый эфир, т. пл. 109,5—110,5° (из сп.). Смесь 0,028 моля **IV** на 50 *мл* конц. H_2SO_4 оставляют на 30 мин., выливают в лед и экстрагируют $CHCl_3$; выход XIII 80%, т. пл. 138—139° (из этилацетата). 0,004 моля XIII в 15 *мл* сухого C_6H_6 и 0,0123 моля безводн. $AlBr_3$ в 15 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, прибавляют 20 *мл* 6 н. HCl, кипятят до исчезновения красного комплекса и экстрагируют C_6H_6; выход **XIV** 93%, т. пл. 190—191° (из бзл.). **XIV** (0,4 *г*) получен также из 0,0035 моля IV, 20 *мл* 48%-ной HBr и 10 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение, 2 часа); диацетоксипроизводное, т. пл. 127—128,5° (из бзл.-C_6H_{14}). К 0,2 *г* **XIV** в 10 *мл* спирта прибавляют 1 *мл* 2 н. $FeCl_3$, через 10 мин. 30 *мл* воды, содержащей 5 капель конц. HCl, и оставляют на ~12 час. при ~0°; выход **XV** 98%, т. пл. 176,5—179,5° (при кристаллизации разлагается). К 0,07 моля **IV** и 0,137 моля $(C_2H_5)_3N$ в 300 *мл* $CHCl_3$ медленно прибавляют 0,137 моля $ClCOOC_2H_5$ при т-ре от —10° до —5°, через 30 мин. при 0° 2 часа пропускают NH_3, прибавляют 150 *мл* воды, упаривают, остаток растворяют в 100 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 100 *мл* 10%-ного NaOH, кипятят до начала выпадения кристаллов и разбавляют 100 *мл* воды; выход **V** 61%, т. пл. 158—159° (из этилацетата). Бензольный р-р 0,031 моля $AlBr_3$ и 0,01 моля **V** кипятят 1,5 часа, разбавляют 50 *мл* 5 н. HCl, нагревают 30 мин., отгоняют C_6H_6 и получают 2,5 *г* *о*-[1-(2,5-диоксифенил)-этил]-бензамида, т. пл. 217,5—218,5° (из разб. сп.); диацетоксипроизводное, т. пл. 149,5—150° (из бзл.). Смесь 0,0352 моля **V**, 0,0467 моля **VI** и 150 *г* полифосфорной к-ты (**XVII**) нагревают (45 мин.—2 часа) при 45—50°, разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, после отгонки $CHCl_3$ остаток растворяют в 75 *мл* CH_3OH, кипятят 45 мин. с 150 *мл* 10%-ного NaOH, разбавляют 100 *мл* воды и подкисляют фильтрат; выход **VII** 45%, т. пл. 199—200,5° (из сп.). Р-р 3,8 *г* **VII**, 4 *г* этилендитиогликоля и 4 *мл* **XVII** в 40 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на 18 час. при ~ 20°, разбавляют 150 *мл* воды, осадок растворяют в 125 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, экстрагируют C_6H_6 и подкисляют; выход **VIII** 98,5%, т. пл. 202,5—203,3° (из этилацетата). При попытке циклизации **VIII** с безводн. HF, а также с конц. H_2SO_4 получают исходные продукты; с $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ (60°, 1 час) — **VII**; с **XVII** (45—50°, 1 час) — **VII**, **V** с серусодержащее в-во, т. пл. 243,5—244,5° (из бзл.). Из 1,06 *г* **VII** и 4 *г* $AlBr_3$ в 50 *мл* C_6H_6 (1,5 часа) получают **XVI**, выход 97%, т. пл. 187—187,5° (из разб. сп.). 9,5 *г* VIII в 100 *мл* спирта кипятят 19 час. с 110 *г* скелетного Ni; выход **IX** 89%, т. пл. 178,5—179,5° (из этилацетата). Смесь 3 *г* **IX** и 40 *г* **XVII** нагревают 1,5 часа при 45—50°, разбавляют водой и экстрагируют $CHCl_3$; выход **X** 75%, т. пл. 174,5—175,5° (из бзл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 254,5—255,5° (из этилацетата). Смесь 5,25 *г* **X**, 30 *мл* 48%-ной HBr и 30 *мл* 57%-ной HJ кипятят 2 часа и разбавляют водой; выход **XI** 87%, т. пл. 246,5—247,5° (из сп.). 0,82 *г* **XI** нагревают в N_2 с 15 *мл* 10%-ного NaOH при ~ 100° 11 час., карбонизируют, быстро фильтруют и немедленно подкисляют; выход **XII** 79%, т. разл. 265—267° (из сп.). Смесь 1 *г* **XII** и 25 *г* свежей **XVII** нагревают 2 часа при 55—60°, разбавляют водой, экстрагируют C_6H_6 и упаривают; выход **II** 85%, т. пл. 148,5—149° (из сп. и этилацетата); диацетоксипроизводное, т. пл. 194—195° (из сп.); оксим (в C_5H_5N-сп., в токе N_2), т. пл. 196—196,5° (из бзл.). Ю. Волькенштейн

46743. **Циклизация ненасыщенного бензилового эфира в гидрофуран. Фрай** (Cyclization of an unsaturated benzyl ether to a hydrofuran. Fry E. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1710—1713 (англ.)

1-(2-бензилоксиэтил)-1-метил-2-кето-1, 2, 3,4-тетрагидронафталин (I) реагирует с эфирным р-ром CH_3MgJ, образуя 1-(2-бензилоксиэтил)-2-окси-1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, т. кип. 183°/0,4 *мм*, дегидратирующийся при кипячении 3 дня со смесью $(CH_3CO)_2O$-пиридин (10 : 1) в 1-(2-бензилоксиэтил)-1,2-диметил-1,4-дигидронафталин (II), т. кип. 146—149°/0,4 *мм*. Строение II подтверждается данными ИК-спектра, пиролизом (1 час, 275—287°) в 1,2-диметилнафталин и превращением при каталитич. гидрировании и последующем гидролизе CH_3COOH_2HBr в 1-(2-оксиэтил)-1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, т. кип. 113—116°/ /0,2 *мм*, из которого последовательным действием $SOCl_2$ и $NH(CH_3)_2$ получен 1-(2-диметиламиноэтил)-1,2-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, т. пл. 198—199,5° (из этилацетата). При бромировании в среде CCl_4 при 0°

II превращается в 4-бром-1,2,3а,4,5,9b-гексагидро-3а, 9b-диметилнафто-[1,1-b]-фуран, выход 84%, т. кип. 130°/0,3 *мм*, теряющий HBr при нагревании (1 час, 100°) с избытком NH_2CH_3, образуя 1,2,3а,9b-тетрагидро-3а,9b-диметилнафто-[2,1-b]-фуран, т. кип. 88—92°/0,8 *мм*, гидрирующийся над Pt (из PtO_2) при 20° в 1,2,3а,4,5,9b-гексагидро-3а,9b-диметилнафто-[2,1-b]-фуран, т. кип. 90—97°/0,5 *мм*, 85—88°/0,2 *мм*, который может быть получен иначе обработкой II 2,4 н. р-ром HBr в CH_3COOH при 24—33°. К 27,2 *г* NH_2Na в 0,1 *л* C_6H_6 добавляют при т-ре < 50° в атмосфере N_2 46,2 *г* β-тетралона, приливают 54 *г* $ClCH_2CH_2OCH_2C_6H_5$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 18 час., размешивают с 150 *мл* 6 н. HCl, бензольный слой перегоняют и получают 1-(2-бензилоксиэтил)-2-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин (III), выход 75%, т. кип. 178—180°/0,5 *мм*. К смеси 56 *г* III и 8,6 *г* NH_2Na в 0,1 *л* C_6H_6 добавляют 31,2 *г* CH_3J в 20 *мл* C_6H_6, нагревают 2 часа при ~ 40°, смешивают с водой и выделяют I, выход 86%, т. кип. 170—175°/0,5 *мм*.

Л. Щукина

46744. Исследование в области производных фурана. Сообщение XV. Бензилфуран и некоторые его производные. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 4, 201—205 (рез. арм.)

5-бензилфуранкарбоновая-2 к-та (I) декарбоксилируется при 196—210° в 2-бензилфуран, выход 80,2%, т. кип. 117—118°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5455, d_4^{20} 1,0537; метиловый эфир I восстанавливается $LiAlH_4$ в 5-бензилфурфуриловый спирт, выход 87,1%, т. кип. 143—145°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5705, d_4^{20} 1,1231, ацетилирующийся $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в кипящем C_6H_6 в 5-бензилфурфурилацетат, выход 86,9%, т. кип. 148—149°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5400, d_4^{20} 1,1227. Р-цией хлорангидрида I с тиосемикарбазидом в пиридине на холоду получен 5-бензилфуроил-2-тиосемикарбазид, выход 67,6%, т. пл. 190—191° (из сп.-CH_3COOH). Сообщение XIV см. РЖХим, 1958, 43343.

Л. Щукина

46745. Исследование в области производных фурана. Сообщение XVI. Некоторые производные фурана, содержащие двухвалентную серу. Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Агбалян С. Г., Диванян Н. М., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 4, 207—211 (рез. арм.)

Описаны синтезы 5-фурфурилмеркаптометилфуранкарбоновой-2 к-ты (I), ди-(5-карбоксифурфурил)-сульфида (II) и 2-(фурил-2′)-5-метилмеркаптооксадиазола-1,3,4 (III). Для получения I р-цией фурфурилового спирта с тиомочевиной в HCl синтезирован фурфурилмеркаптан, выход 42,1%, $n^{20}D$ 1,5310, d_4^{20} 1,1228, Na-производное которого конденсировано в C_6H_6 с метиловым эфиром 5-хлорметилфуранкарбоновой-2 к-ты (IV) в метиловый эфир I, выход 86,9%, т. кип. 175—176°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5600, d_4^{20} 1,2455, гидролизованный водно-спирт. р-ром NaOH в I, выход 90,9%, т. пл. 89° (из бзн.). II, т. пл. 220° (из водн. сп.), получен с 89,5%-ным выходом щел. гидролизом ди-(5-карбометоксифурфурил)-сульфида, синтезированного из IV и Na_2S в водн. CH_3OH; III, выход 86,8%, т. пл. [illegible]° — метилированием 2-(фурил-2′)-1,3,4-оксадиазол-5-тиола, т. пл. 172—173° (из CH_3OH), полученного 32-часовым кипячением смеси гидразида фуранкарбоновой-2 к-ты, CS_2 и KOH в спирте и разложением образующейся К-соли у HCl.

Л. Щукина

46746. Исследование в области производных фурана. Сообщение XVII. Хлорэтилирование эфиров фуран-2-карбоновой кислоты и некоторые применения полученных соединений в органическом синтезе. Мнджоян А. Л., Ароян А. А., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 5, 267—275 (рез. арм.)

Изучена р-ция хлорэтилирования (ХЭ) метилового (Iа) и этилового (Iб) эфиров фуранкарбоновой-2 к-ты. При взаимодействии Iа, б с CH_3CHO (II) в присутствии безводн. $ZnCl_2$ и HCl (газа) получены соответствующие эфиры 5-(α-хлорэтил)-фуранкарбоновой-2 к-ты (IIIа, б). Строение **IIIа, б** доказано окислением их HNO_3 в фурандикарбоновую-2,5 к-ту (т. разл. 300—320° (из воды)), а также восстановлением до эфиров 5-этилфуранкарбоновой-2 к-ты (**IVа, б**), омыленных в соответствующую к-ту (**IVв**), декарбоксилированную в 2-этилфуран (**V**). Взаимодействием **IIIа, б** с $(CH_3)_2NH$ и $(C_2H_5)_2NH$ получены эфиры 5-(α-диметиламиноэтил)-(**VIа, б**) и 5-(α-диэтиламиноэтил)-(**VIIа, б**)-фуранкарбоновой-2 к-ты. При нагревании **IIIб** с пиридином получен этиловый эфир 5-винилфуранкарбоновой-2 к-ты (**VIII**). С C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ **IIIб** дает этиловый эфир (**IX**) 5-(α-фенилэтил)-фуранкарбоновой-2 к-ты (**X**), гидролизованный в **X**. При ХЭ **IVб** получен этиловый эфир 5-этил-4-(α-хлорэтил)-фуранкарбоновой-2 к-ты (**XI**). При замене **II** на другие алифатич. альдегиды провести хлоралкилирование **Iа, б** не удалось. 35 *г* **Iб**, 8 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 75 *мл* $CHCl_3$ охлаждают до 0— —1° и за 20—30 мин. приливают 22 *г* **II**. При 4—5° насыщают HCl-газом, пропускают HCl еще 1 час, через 2—3 часа (~ 20°) промывают ледяной водой и выделяют **IIIб**, выход 77,4%, т. кип. 117—121°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5042, d_4^{20} 1,1839. Аналогично из 31,5 *г* **Iа** получают **IIIа**, выход 77,4%, т. кип. 108—110°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5128, d_4^{20} 1,2365. К 50,6 *г* **IIIб** в 150 *мл* лед. CH_3COOH за 20—30 мин. прибавляют 49 *г* Zn-пыли и пропускают ток HCl (т-ра ⩾ 55—65°). Затем нагревают 30—40 мин. (~ 100°), по охлаждении выливают в 400 *мл* воды со льдом и выделяют **IVб**, выход 80,1%, т. кип. 91—92°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4835, d_4^{20} 1,0618. Аналогично из 47,1 *г* **IIIа** получают **IVа**, выход 80,3%, т. кип. 84—85°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4900, d_4^{20} 1,0946. 33,6 *г* **IVб** гидролизуют 1,5 часа нагреванием со 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и получают **IVв**, выход 86,8%, т. пл. 92—93° (из бзл.). 14 *г* **IVв** нагревают при 185—195° и получают **V**, выход 75%, т. кип. 87—88°/670 *мм*, $n^{20}D$ 1,4332, d_4^{20} 0,8977. 20,2 *г* **IIIб** и 11,2 *г* $(CH_3)_2NH$ в 70 *мл* C_6H_6 нагревают 15 час. и выделяют **VIб**, выход 76,7%, т. кип. 109—111°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4915, d_4^{20} 1,0418. Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **VIа**, 75,3, 103—105/2, 1,4970, 1,0770; **VIIа**, 74,7, 115—117/2, 1,4950, 1,0360; **VIIб**, 73,5, 141—142/4, 1,4880, 1,0165. 20,2 *г* **IIIб**, 19,7 *г* пиридина и 50 *мл* толуола кипятят 5—6 час., по охлаждении приливают 20%-ную HCl и выделяют **VIII**, выход 45,2%, т. кип. 105—109°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5150, d_4^{20} 1,1303. К 30,3 *г* **IIIб** в 175 *мл* C_6H_6 за 30 мин. добавляют 15 *г* $AlCl_3$ и 4—5 час. нагревают при 75—80°. Затем при охлаждении добавляют 50—100 *г* льда, приливают разб. HCl и выделяют **IX**, выход 55,3%, т. кип. 162—163°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5420, d_4^{20} 1,1086; **X** (см. **IVв**), выход 84,7%, т. пл. 102—104° (из бзл.-петр. эф., 1:1). Из 16,8 *г* **IVб**, 3,5 *г* $ZnCl_2$ и 8,8 *г* **II** в 75 *мл* $CHCl_3$ получают (см. **IIIб**) **XI**, выход 71,7%, т. кип. 117—123°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4995, d_4^{20} 1,1236.

Н. Вульфсон

46747. Исследование в области производных фурана. Сообщение XVIII. Некоторые превращения метилфуран-2-карбоновой кислоты. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Григорян М. Т., Маркарян Э. А., Докл. АН АрмССР, 1957, 25, № 5, 277—280 (рез. арм.)

Исходя из метилового эфира 5-метилфуранкарбоновой-2 к-ты (I) синтезирован ряд производных фурана (II). К 8,8 *г* $LiAlH_4$ в 400 *мл* эфира в течение 1 часа приливают р-р 14 *г* I в 150 *мл* эфира и через 16 час. выделяют 5-метилфурфуриловый спирт, выход 85,7%, т. кип. 78—79°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4890, d_4^{20} 1,0838. 28 *г* I гидрируют в 30 *мл* CH_3OH над 3 *г* Ni/Al_2O_3 при 160° и 130—150 *ат* и выделяют тетрагидро-I, выход 81,2%, т. кип. 83—86°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 1,0509. В смесь 14 *г* I, 45 *г* параформальдегида и 3,4 *г* $ZnCl_2$ в 80 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении в течение 50—60 мин. пропу-

кают ток HCl (т-ра ⩾ 5—7°) и выделяют 4-хлорметил-I (III), выход 88,6%, т. кип. 108—109°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5181, d_4^{20} 1,2490. К 18,9 *г* III в 60 *мл* 90%-ной CH_3COOH постепенно добавляют 19,6 *г* Zn-пыли, нагревают 2 часа при ~ 100°, по охлаждении выливают в 150 *мл* воды и выделяют метиловый эфир 4,5-диметилфуранкарбоновой-2 к-ты (IV к-та), выход 55,1%, т. кип. 78—80°/1 *мм*; IV, т. пл. 156—157°. 14 *г* **IV** нагревают при 180—190° и получают 4,5-диметил-**II**, выход 83,3%, т. кип. 90—91°/680 *мм*. Н. Вульфсон

46748. 2-дезилиден-4,5-дифенил-3(2H)-фуранон. Иейтс Уэсбак (2-desylidene-4:5-diphenyl-3 (2H)-furanone. Yates P., Weishach J. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 45, 1482—1483 (англ.)

Ранее описанному (РЖХим, 1956, 54391) соединению с общей ф-лой $C_{30}H_{20}O_3$ (т. пл. 212—213°), получающемуся при обработке димера метилендезоксибензоина Br_2 в CH_3COOH, приписано строение 2-дезилиден-4,5-дифенил-3(2H)-фуранона (I); **I** образует моносемикар-

I IV Va R=COC_6H_5 б R=H

базон, моно-2,4-динитрофенилгидразон и диоксим, со щелочами образует 2-моля C_6H_5COOH (II) и окисляется до $(C_6H_5CO)_2$ (III) и **II**. Гидрогенизацией **I** над Pd/Cb 95%-ном спирте получают тетрагидропроизводное I (**Ia**) т. пл. 196—197°. Озонолиз **Ia** приводит к образованию соединения с т. пл. 191,5—193° (**IV**). **IV** расщепляют $Pb(CH_3COO)_4$ и получают **II** и в-во с т. пл. 127,5—128° (**Va**). Гидролизом **Va** превращают в (**Vб**), т. пл. 183,5—184,5°, и **II**. Строение **Vб** подтверждено образованием из него дезилуксусной к-ты при кипячении с HCl (к-та) и образованием **III** при окислении Cr_2O_3 в C_5H_5N. Взаимодействием дезоксибензоина с оксалилхлоридом получают **I** и 2,3,5,6-тетрафенил-4-пирон, т. пл. 288—289°. Т. Краснова

46749. Получение и свойства эфиров замещенных этилениминкарбоновых кислот и этилениминкарбинолов. Капеллер, Грио, Херинг, Вагнер-Яурегг (Darstellung und Eigenschaften substituierter Äthyleniminearbonsäureester und Äthylenimincarbinole. Capeller R. V., Griot R., Häring M., Wagner-Jauregg T.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1652—1658 (нем.)

В продолжение прошлой работы (см. РЖХим, 1955, 3755) синтезированы новые представители ряда эфиров замещ. этилениминкарбиновых к-т RCHN(R′)CHCOOR″ (I) и восстановлены в соответствующие этилениминкарбинолы RCHN(R′)CHCH₂OH (**II**). **I** получают взаимодействием 1 моля эфира α,β-дибромпропионовой или α,β-диброммасляной к-ты с 1 молем первичного амина в присутствии 2 молей $(C_2H_5)_3N$ в C_6H_6 при ~20° (12—24 часа) или при кипячении (3—5 час.) (см. ссылку выше). Синтезированы **I** (указано значение R,R′ и R″, выход в %, т. кип. в °С/ *мм* и $n^{20}D$): H, $C_6H_5CH_2$, CH_3 (**Ia**), 74, 133/5, 1,5263; H, $C_6H_5CH_2$, $(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$ [получен нагреванием **Ia** с избытком $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$ (т-ра бани 150°, 1 час) в присутствии небольшого кол-ва C_2H_5ONa] 21, 150/0,03, 1,5090; CH_3, $C_6H_5CH_2$, CH_3 (**Iб**) (получен при ~ 20°), 50, 95/0,3, 1,5161; CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5, 20, 116—119/5, 1,5083; CH_3, $C_6H_5CH_2$, $CH(CH_3)_2$, 64, 125—130/0,5, —; H, *n*-$CH_3OC_6H_4$, CH_3 (получен при ~ 20°), 36, 117—121/0,01, 1,5317; H, $C_6H_5CH_2CH_2$, CH_3, 21, 110/0,01, 1,5187; H, $(C_6H_5)_2CHCH_2$, CH_3, ~ 30, 158—160/0,01, 1,5693; H, циклогексил, CH_3, 85, 98/5 и 65/0,04, 1,4716; H, C_6H_{11}-$NH(CH_2)_3$, CH_3, 13, 120—125/0,03, 1,4838; H, α-фурфурил, CH_3 (**Iв**), 68, 69—71/0,15, 1,4943; CH_3, α-фурфурил, C_2H_5, низкий, 75/0,01, 1,4826; CH_3COO, $C_6H_5CH_2$, CH_3, низкий, 113—115/0,001, 1,5485. Из **Ia** действием 1 моля разб. NaOH с последующим упариванием в вакууме синтезирована Na-соль соответствующей к-ты, т. пл. 166—168° (из сп.+ абс. эф.). При р-ции **Ia** с жидким NH_3 (15°, 14 час.) получен амид этой к-ты, выход 20%, т. пл. 112°. К кипящей суспензии 11,3 *г* $LiAlH_4$ в 340 *мл* абс. эфира медленно прибавляют 45,3 *г* **Iв** в 230 *мл* абс. эфира, кипятят еще 4 часа и после разложения выделяют **II** (R = H, R′ = α-фурфурил), выход 90%, т. кип. 90—91°/0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5073 (определен до затвердевания перегнанного в-ва), т. пл. 38—41°. Аналогично получены **II** [указаны R, R′, выход перегнанного в-ва в % (до кристаллизации), т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, т. пл. в °С (из абс. эф., петр. эф., бзн., бзл. или их смесей; нерезкая т-ра плавления, вероятно, объясняется наличием смеси *цис-транс*-изомеров]: H, $C_6H_5CH_2$ (**IIa**), 68, —, —, 71—72; CH_3, $C_6H_5CH_2$ (**IIб**), 70, 94—96/0,005, 1,5375, 46—49; H, *n*-$CH_3OC_6H_4CH_2$ 62, 120—122/0,01, 1,5468, 39—45; H, $C_6H_5CH_2CH_2$ (получен в кипящем тетрагидрофуране), небольшой, —, —, 43—46; H, циклогексил (**IIв**), 80, 73—75/0,01, —, 46—49. Водн. р-ры некоторых **II** мутнеют при нагревании или длительном стоянии, что, вероятно, связано с полимеризацией. В водн. ацетоне **II** в присутствии $Na_2S_2O_3$ или NaSCN присоединяют тиосерную к-ту или HSCN, причем р-р приобретает щел. р-цию на фенолфталеин. 1,5 *г* **IIa** растворяют в 6 *мл* 2 н. HCl и упаривают в вакуум-эксикаторе над P_2O, получают $ClCH_2CH(NHR' \times \times HCl)CH_2OH$ или $HCl \cdot R'NHCH_2CHClCH_2OH$ (**III**, R′ = $C_6H_5CH_2$), т. пл. 142—143° (из CH_3OH + абс. эф.) Аналогично из **IIв** получают **III** (R′ = циклогексил). т. пл. 130—133°. 11,2 *г* **IIв** нагревают 7 час. с 80 *мл* $(C_2H_5O)_2CO$ в присутствии ~ 0,25 *г* C_2H_5ONa и выделяют эфир этилугольной к-ты (**IV**) и **IIв** (**V**), выход 63%, т. кип. 88—89°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,4613. Сходным образом синтезируют эфир **IV** и **IIa**, т. кип. 105—109°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,5144. 32 *г* **V** нагревают 12 час. при 45° с жидким NH_3; выход эфира **IIв** и карбаминовой к-ты 7,5%, т. пл. 125° (из петр. эф.+ эф.). **II** довольно мало токсичны. **IIa** (LD_{50} для белых мышей при внутривенном введении ~ 350 *мг/кг*) быстро и длительно снижает кровяное давление подопытных животных, не обладает противораковым действием. Приведены кривые ИК-спектров этиленимина, 1-бензил-2-метилэтиленимина, **Ia—б** и **IIб**. Г. Браз

46750. Конденсация 5-галоидфурфуролов с метилкетонами. I. Конденсация с ацетоном. Назарова З. Н., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 11, 2931—2935

Показано, что конденсация 5-галоидфурфуролов (**I**) с ацетоном идет лишь в щел. среде независимо от соотношения исходных реагентов с образованием соответствующих ди-(5-галоидфурфурилиден)-ацетонов [OC(R)=CHCH=CCH=CH]₂CO (**IIa** R = Cl, **б** R = Br, **в** R = J). Взаимодействием **I** с фурфурилиденацетоном (**III**) получены 1-фурил-5-[α-хлор-(бром-, йод-)-фурил]-пентадиен-1,4-оны-3 (**IVa—в**). **IIб** и **IVб** переведены в **IIв** и **IVв** соответственно, а **IIб** и в превращены в **II** (R = NO_2) (**V**). Смешивают р-р 0,01 моля **I** в 20—50 *мл* CH_3OH с 0,012 моля ацетона и на солнечном свету прибавляют по каплям 3—7 *мл* 40%-ного р-ра KOH при 20—25°. Через 10—15 мин. смесь охлаждают до ~ 0° (30 мин.), нейтрализуют 10%-ной HCl и отделяют **II**. Аналогично из **I** и **III** получают **IV**. Получены [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. в °С (разл.)]: **IIa**, 90,8, 124—125, 185—186; **IIб**, 91,4, 136—137, 188—189; **IIв**, 90,5, 146—147, 247; **IVa**, 90,7, 75—76, 153—155; **IVб**, 87,7, 93—94, 176; **IVв**, 84,1, 129—130, 187. Кипятят на солнечном свету 0,5 часа 0,005 моля **IIб**, 0,012 моля без-

водн. KJ и 10 *мл* лед. CH_3COOH, смесь выливают в 40 *мл* воды и получают IIв. Аналогично из IIб и IIв и $AgNO_2$ получен V, т. пл. 198—200° (из лед. CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. 237—238° (разл.). Р. Журин

46751. Эфиры «келлинона» и их превращение в производные диметоксибензодифурана. Музанте (Eteri del «khelinone» e loro trasformazione in composti del dimetossi-benzo-difurano. Musante Carlo), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 4, 470—484 (итал.)

4,7-диметокси-5-ацетил-6-оксикумарон (I) при нагревании с α-галоидкетонами в присутствии K_2CO_3 дает соответствующие эфиры I, которые при действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa или NaOH превращаются в производные бензодифурана; в некоторых случаях это превращение протекает непосредственно без образования эфиров I. Так при кипячении 8—10 час. смеси 2,07 *г* I, 38 *г* ацетона, 2 *мл* $CH_2ClCOOC_2H_5$ и 4,5 *г* K_2CO_3 получается этиловый эфир (т. кип. 198°/1,3 *мм*) 4,7-диметокси-5-ацетилкумароноксиуксусной-6 к-ты (II — к-та), т. пл. 113—114°; семикарбазон (СК), т. пл. 185—186° (разл.; из сп.), образующий с CH_2N_2 в эфирном р-ре метиловый эфир; СК, т. пл. 170—172° (из сп.), и превращающийся при кипячении (1 час) с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa в некристаллизующийся 3-метил-4,8-диметоксибензо-[1,2b-5,4b′]-дифуран. При аналогичной р-ции I с $CH_2ClCONH_2$ образуется амид II, т. пл. 135° (из сп.), который при нагревании с 10%-ным NaOH гидролизуется и циклизуется в 3-метил-4,8-диметоксибензо-[1,2b-5,4b′]-дифуранкарбоновую-2 к-ту (III), т. пл. 237° (из сп.), а при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa дает N-ацетиламид III, т. пл. 168° (из сп.), превращающийся при действии горячего 10%-ного NaOH в амид III, т. пл. 171—172° (из сп.), и незначительное кол-во III. $C_6H_5COCH_2Br$, *n*-$CH_3OC_6H_4COCH_2Cl$, *n*-$C_6H_5C_6H_4COCH_2Br$ или *n*-$BrC_6H_4COCH_2Cl$ при р-ции с I в описанных условиях дают непосредственно 2-бензоил-(IVa) [т. пл. 126° (из сп.)], 2-(*n*-метоксибензоил)-(IVб) [т. пл. 136—137° (из сп.)], 2-(*n*-фенилбензоил)-(IVв) [т. пл. 193—195° (из диоксана)] и 2-(*n*-бромбензоил)-(IVг) [т. пл. 148—149° (из диоксана)]-3-метил-4,8-диметоксибензо-(1,2b-5,4b′)-дифураны. IVa не реагирует с $N_2H_4H_2O$ и *n*-нитрофенилгидразином, не изменяется при кипячении с конц. HCl или $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa и окисляется $KMnO_4$ в щел. среде в сложную смесь, из которой удается выделить C_6H_5COOH и $(COOH)_2$; IVб дает *n*-нитрофенилгидразон, т. пл. 202—204° (из CH_3COOH); в числе продуктов окисления IVб, в щел. р-ром $KMnO_4$ определяются $(COOH)_2$ и *n*-$CH_3OC_6H_4COOH$ и терефталевая к-та соответственно. Строение IVa—г подтверждено данными ИК-спектров. $CH_2ClCONHC_6H_5$ при нагревании с I в ацетоне в присутствии K_2CO_3 дает N-фениламид II, т. пл. 95° (из сп.), не циклизующийся при действии $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa, а при кипячении с 10%-ным KOH образующий N-фениламид III; моногидрат, т. пл. 125—128° (из сп.). При р-ции I с $ClCH_2CH_2N(CH_3)_2$ или $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ получаются соответственно 6-диметиламиноэтокси-[т. пл. 113° (из сп.)] и 6-диэтиламиноэтокси-[т. пл. 111° (из сп.)]-4,7-диметокси-5-ацетилкумароны, не изменяющиеся при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa. Приведены кривые ИК-спектров IVa—г. Д. Витковский

46752. Окисление 2,5-диарилфуранов тетраацетатом свинца. Дянь Цзи-ган, Луц (Lead tetraacetate oxidations of 2,5-diarylfurans. Dien Chi-Kang, Lutz Robert E.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 11, 1355—1360 (англ.)

Исследованы р-ции окисления 2,5-диарилфуранов (Ia—м) и 3-ацетокси-2,5-диарилфуранов (IIa—ж) тетраацетатом Pb (III) в $CHCl_3$ или CH_3COOH. Ia—г легко окисляются III в хлороформном р-ре при нагревании в соответствующие *цис*-дикетоны, RCOC(R′)=C(R″)COR‴ (IVa—г), причем в случаях а, г образуется незначительное кол-во *транс*-IVa, г. Iд, е не реагирует с III в $CHCl_3$ даже при кипячении; Iж превращается в неидентифицируемые смолы; Iз наряду с *цис*-$C_6H_5COC(C_6H_5){=}CHCOC_6H_5$ дает IIб; Iл почти не изменяется в этих условиях, а Iм не реагирует при 20—30°, но при кипячении окисляется в некристаллизующееся в-во; IIа, в реагируют в аналогичных условиях медленнее и образуют с выходами до 65% 2,5-ди-(*n*-бромфенил)-(Va) [т. пл. 173—174° (из бзл.-лигр.)] и 4-хлор-2,5-дифенил-(Vв) [т. пл. 173—174° (из этилацетата)]-2-ацетоксифураноны-3; а IIб дает некристаллизующееся в-во, превращающееся при кипячении с CH_3COOH в 2-ацетокси-2,5-дифенилфуранон-3 (Vб); 3-ацетокси-2,5-димезитилфуран не реагирует с III в среде $CHCl_3$. В среде CH_3COOH р-ции с III протекают в большинстве случаев иначе: Ia, б с 2 молями III в кипящей CH_3COOH (или при 40°) дают соответственно Va, б с выходами ~ 70%; Iв, е, и, к в тех же условиях ацетоксилируются в IIв и (IIд, е, ж); Iж дает *цис*-1-метокси-1,2-дибензоилэтилен, выход 24%; Iг, д реагируют с трудом, образуя IIг и *транс*-1,2-бензоил-1,2-диметилэтилен, выход 20%; Iз дает те же продукты, что и в хлороформном р-ре; из Iл, м получаются неидентифицируемые в-ва. IIa, б, в при продолжительном нагревании с избытком III превращаются в

$$\overline{\underline{|}OCR = CR'CR'' = C\underline{|}R'''}$$

Ia R = R‴ = *n*-BrC_6H_4, R′ = R″ = H; **Iб — к**, R = R‴ = C_6H_5; **б** R′ = R″ = H; **в** R′ = Cl, R″ = H; **г** R′ = R″ = CH_3; **д** R′ = R″ = Cl; **е** R′ = C_6H_5CO, R″ = H; **ж** R′ = CH_3O, R″ = H; **з** R′ = C_6H_5, R″ = H; **и** R′ = *n*-BrC_6H_4CO, R″ = H; **к** R′ = 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CO$, R″ = H; **Iл** R = R‴ = 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, R′ = R″ = H; **Iм** R = 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$, R″ = *n*-BrC_6H_4, R′ = R‴ = H; **II а — ж** R″ = $OCOCH_3$; R, R′, R‴ см. соответственно **Ia — г, е, и, к**

Va, б, в. При р-ции Iб или IIб с III в пропионовой к-те получен 2-пропокси-2,5-дифенилфуранон-3, т. пл. 157—158°, строение которого подтверждено синтезом из дибензоилэтенола и $(C_2H_5CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4. Обсужден механизм описанных р-ций. 6 *г транс*-IVa, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 20 *мл* CH_3COCl и 5 капель конц. H_2SO_4 оставляют на 18 час. при 40—60°, затем нагревают 1 час. при 100°, смесь разбавляют ледяной водой и извлекают эфиром IIa, выход 85%, т. пл. 122—123° (из CH_3OH-этилацетата). Д. Витковский

46753. Продолжение исследования производных α-пирона. Сообщение II. Массарани (Ulteriori ricerche sopra derivati dell α-pirone. Nota II. Massarani E.), Farmaco. Ed. scient., 1957, 12, № 9, 695—699 (итал.; рез. англ.)

В развитие ранее начатых исследований (см. РЖХим, 1958, 43351) синтезированы 6,7-диокси-(I) и 6,7-*бис*-(диэтиламиноэтокси)-(II)-3-фенил-4 - метилкумарины. Смесь 0,02 моля триацетата оксигидрохинона, 3,2 *г* фенилацетоацетонитрила и 20 *мл* 72%-ной H_2SO_4 нагревают 1,5 часа при 80°, выливают на лед и получают I, выход 53%, т. пл. 256—258° (из CH_3COOH), R_f 0,90 (в C_4H_9OH-H_2O-CH_3COOH). К охлаждаемой смеси 0,06 моля C_5H_5N и 0,04 моля CCl_4 приливают по каплям 0,04 моля $SO_2(OH)Cl$, затем 0,02 моля I в 10 *мл* CCl_4, кипятят 45 мин., декантируют р-ритель, остаток смешивают с 20 *мл* CH_3OH, продукт отделяют, растворяют в 4 *мл* 15%-ного NaOH и получают ди-Na-соль дисульфата I, выход 94%, R_f 0,91 (см. выше). Na-производное I кипятят в ацетоне с $ClCH_2CH_2N(C_2H_5)$ и получают II, выход 28%, т. пл. 148—150° (из сп.), R_f 0,68 (см. выше). Д. Витковский

46754. **О лактоне 2-окситетрагидропирануксусной-3 кислоты. Каноника, Федели, Кастельнуово** (Sul lattone 2-ossitetraidropiran-3-acetico. Canonica Luigi, Fedeli Enzo, Castelnuovo Alessandro), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 9, 998—1013 (итал.)

При действии диазоуксусного эфира (**I**) на 3,4-дигидропиран (**II**) в присутствии $CuSO_4$ образуется этиловый эфир (**III**) тетрагидропирано-[2,3-b]-циклопропанкарбоновой-1 к-ты (**IV**), гидролизующийся кипящим метанольным р-ром KOH в **IV**, т. пл. 108° (из хлф.-петр. эф.), R_f 0,45 (*н*-C_4H_9OH-вода, в атмосфере этиламина); стрихниновая соль **IV** кристаллизацией из спирта разделена на фракции $[\alpha]^{20}D$ —131° и $[\alpha]^{20}D$ —28°; из последней регенерирована **III** $[\alpha]^{20}D$ +63°; при кипячении 6 час. с 1 н. HCl **III** и **IV** гидролизуются в β-формил-ε-оксикапроновую к-ту, циклизующуюся при перегонке в **I**, т. кип. 94—95°/0,3 *мм*, $n^{21}D$ 1,4704, d_4^{25} 1,1867. **I** восстанавливается амальгамой Zn и HCl в β-метил-ε-оксикапроновую к-ту, $n^{27}D$ 1,4620, *п*-фенилфенациловый эфир, т. пл. 86° (из эф.-петр. эф.), самоконденсирующуюся в р-рах в в-во, т. пл. 52—56° (из эф.) и восстанавливающуюся HJ и красным P в β-метилкапроновую к-ту (**V**), амид, т. пл. 94° (из бзл.-эф.), *п*-толуидид, т. пл. 85,5° (из CH_3OH-петр. эф.), строение которой подтверждено встречным синтезом. При нагревании (4 часа) р-ра **I** в 2,5 н. щелочи с Ag_2O образуется δ-лактон 3-оксипропилянтарной к-ты, т. пл. 97° (из сп.-хлф.). При кипячении **I** с спирт. р-ром 2,4-динитрофенилгидразина (**VI**) получается в-во (**VII**), т. пл. 179° (из CH_3OH), для которого по данным анализом и УФ-спектра предположено строение $HO(CH_2)_4$-$CH{=}NNHC_6H_3(NO_2)_2$-2,4. При нагревании (10 час., 125°) с насыщ. метанольным р-ром NH_3 из **I** образуется в-во, т. пл. 80—81° (из эф.-петр. эф.), превращающееся при действии **VI** в **VII** и являющееся, вероятно, продуктом замещения атома O в фурановом цикле **I** группой NH. Спирт. р-р **I** с анилином (12 час., 20°) и бензольный р-р **I** с $C_6H_5NHNH_2$ дают продукты, т. пл. 152—153° (из сп.) и 156° (из сп.-петр. эф.), для которых предположено строение анилида (2-фениламинотетрагидропиранил-3)-уксусной к-ты и фенилгидразида (2-фенилгидразидтетрагидропиранил-3)-уксусной к-ты (**VIII**) соответственно. Приведены кривые УФ-спектров **VIII**, $C_6H_5NHNH_2$ и $C_6H_5NHNHCOCH_3$. К взвеси 0,1 *г* $CuSO_4$ в 30 *г* **II** приливают по каплям 17,5 *г* **I**, смесь нагревают до 45—50°, перегоняют и получают **III**, выход 94%, т. пл. 71—72°/0,8 *мм*, $n^{15}D$ 1,4658. В смесь 80 *мл* диизопропилового эфира и 4,3 *г* Zn вносят 18 *г* метилпропилкетона (**IX**) и 5,3 *г* бромуксусного эфира, кипятят 1,5 часа, добавляя 2,7 *г* **IX**, перегоняют и получают этиловый эфир β-метил-β-оксикапроновой к-ты (**X**), $n^{20}D$ 1,4293. 3,8 *г* **X** и 4,5 *г* $POCl_3$ в 25 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа, продукт гидрируют в CH_3OH над Pd/C и получают **V**.

Д. Витковский

46755. **Исследование дигидрокумаринов и хроманов. Колонж, Ле-Сек, Маре** (Recherches sur les dihydrocoumarines et sur les chromannes. Colonge J., Le Sech E., Marey R.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 776—779 (франц.)

Метиловые эфиры диметилакриловой (**I**) или коричной (**II**) к-т реагируют в присутствии H_2SO_4 с фенолами, образуя соответствующие дигидрокумарины. Этим путем синтезированы 4,4-диметил-(**IIIа**), 4,4,8-триметил-(**IIIб**), 4,4,7-триметил-(**IIIв**), 4,4,6-триметил-(**IIIг**), 4,4-диметил-6-*трет*-бутил-(**IIIд**), 4,4,5-триметил-8-изопропил (**IIIе**), 4,4-диметил-5,6-бензо-(**IIIж**), 4,4-диметил-7,8-бензо-(**IIIз**), 4,4-диметил-7-окси-(**IIIи**), 4-фенил-(**IIIк**), 4-фенил-6-метил-(**IIIл**) и 4-фенил-6-*трет*-бутил-(**IIIм**) 3,4-дигидрокумарины; кол-во H_2SO_4 зависит от характера фенола и колеблется от 1,2% (эвгенол) до 15—20% (*п*-крезол). **IIIа, г, д** восстановлены по Буво в (2-оксифенил)-(**IVа**), (5-метил-2-оксифенил)-(**IVб**) и (5-*трет*-бутил-2-оксифенил)-(**IVв**)-3-метилбутанолы-I и превращены действием CH_3MgBr в 4-(2-оксифенил)-(**Vа**), 4-(5-метил-2-оксифенил)-(**Vб**) и 4-(5-*трет*-бутил-2-оксифенил)-(**Vв**)-2,4-диметилпентанолы-2, **IVа—в** и **Vа—в** циклизованы горячей H_3PO_4 в 4,4-диметил-(**VIа**), 4,4,6-триметил-(**VIб**), 4,4-диметил-6-*трет*-бутил-(**VIв**), 2,2,4,4-тетраметил-(**VIг**), 2,2,4,4,6-пентаметил-(**VIд**) и 2,2,4,4-тетраметил-6-*трет*-бутил-(**VIе**)-хроманоны. 0,25 моля соответствующего фенола, 0,25 моля **I** или **II** и 2—8 *г* конц. H_2SO_4 постепенно нагревают до 155—160°, отгоняя часть жидкости, остаток разбавляют водой, продукт перегоняют, смешивают с равным кол-вом K_2CO_3 и 4-кратным кол-вом воды, кипятят 9 час., приливают 0,1 *л* воды, подкисляют 50%-ной HCOOH, кипятят и извлекают C_6H_6 (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С): **IIIа**, 26, 122/5, —; **IIIб**, 25, 165/20, —; **IIIв**, 40, 170/20, 60; **IIIг**, 55, 135/5, 64; **IIIд**, 34, —, 84; **IIIе**, 7, 185/20, 56; **IIIж**, 11, 188/12, 77; **IIIз**, 48, 217/20, 91; **IIIи**, 13, 194/8, 176; **IIIк**, 27, 230/22, 84; **IIIл**, 58, 235/14, 79,5; **IIIм**, 55, —, 137. К 75 *г* **IIIа** в 1,7 *л* изоамилового спирта постепенно добавляют 104 *г* Na, затем 0,5 *л* воды и из органич. слоя выделяют **IVа**, выход 32 *г*, т. пл. 111° (из сп.-петр. эф.), аналогично получают **IVб**, т. пл. 112°, и **IVв**, т. пл. 113° (из сп.). Из 0,25 моля **IIIа, г, д** и 0,5 моля CH_3MgBr получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **Vа**, 51, 91 (из петр. эф.); **Vб**, 80, 99 (из петр. эф.), или **Vв**, 88, 117 (из сп.-петр. эф.). 27 *г* **IVа** и 5,4 *г* 90%-ной H_3PO_4 нагревают 30 мин. при 135—140°, продукт перегоняют и получают **VIа**, выход 70%, т. кип. 93°/10 *мм*, аналогично получают [указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, d_4 (т-ра)]: **VIб**, 74, 112°/10, 1,5268 (22), 1,002(22); **VIв**, 75, 135—137/12, 1,5130(25), 1,008(25); **VIг**, 70, 100—102/8, 1,5152(21,5), 0,984(21,5); **VIд**, 72, 1108/6, 1,5438(24), 0,980(24); **VIе**, 70, 137/9, 1,5050(17), 0,941(18).

Д. Витковский

46756. **α-Оксиалкилиденлактонная перегруппировка. V. Перегруппировка α-ацетил-δ- и -γ-лактонов. Корте, Махлейдт** (α-Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung. V. Die Umlagerung von α-Acetyl-δ- und -γ-lactonen. Korte Friedhelm, Machleidt Hans), Chem. Ber., 1957, 90, № 10, 2137—2149 (нем.)

Синтезирован ряд α-ацетил-δ- и -γ-лактонов. Гидрированием α-ацетил-β,δ-диметил-Δα,β-δ-гексанолактона (**I**) получен α-ацетил-β,δ-диметил-δ-капролактон (**II**). Конденсацией δ-капролактона (**III**) с $CH_3COOC_2H_5$ в присутствии NaH получен α-ацетил-δ-капролактон (**IV**). Гидрированием этилового эфира (ЭФ) α-карбэтокси-δ-кетокапроновой к-ты (**V**) до ЭФ δ-оксикислоты с последующей циклизацией в присутствии полифосфорной к-ты (**VI**) выделен α-карбэтокси-δ-капролактон (**VII**), превращенный действием CH_3COCl в α-ацетил-α-карбэтокси-δ-капролактон (**VIII**). Изучена перегруппировка **II**, **IV** и **VIII** в присутствии иона H^+. Из **VIII** и H_2SO_4 получен 3-карбэтокси-2,6-диметил-5,6-дигидро-4Н-пиран (**IX**). При метанолизе в присутствии HCl **VIII** превращается в смесь метилового эфира (МЭ) 2,6-диметил-5,6-дигидро-4Н-пиранкарбоновой-3 к-ты (**X**), МЭ 2-метокси-2,6-диметилтетрагидропиранкарбоновой-3 к-ты (**XI**), диметиловый эфир 2-метокси-(**XII**) и 2-окси-2,6-диметилтетрагидропирандикарбоновой-3,3 к-ты (**XIII**). Аналогично этому **IV** превращается в смесь **X** и **XI**, которая при перегонке в присутствии **VI** переходит в **X**; **II** дает смесь МЭ 2-метокси-2,4,6,6-тетраметилтетрагидропиранкарбоновой-3 к-ты (**XIV**) и МЭ 2,4,6,6-тетраметил-5,6-дигидро-4Н-пиранкарбоновой-3 к-ты (**XV**). МЭ **X** и **XV** омыляются щелочью до соответствующих к-т (**XVI** и **XVII**). Декарбоксилированием **XVI** и **XVII** получены 2,6-диметил-(**XVIII**) и 2,4,6,6-тетраметил-5,6-дигидро-4Н-пиран (**XIX**). Показано, что α-ацетил-γ-лактоны в присут-

ствии иона H+ претерпевают аналогичную II, IV и VIII перегруппировку. При метанолизе α-ацетил-γ-бутиролактона (XX) образуется смесь МЭ 2-метил-4,5-дигидрофуранкарбоновой-3 к-ты (XXI) и МЭ 2-метокси-2-метилтетрагидрофуранкарбоновой-3 к-ты (XXII). Омылением XXI получена к-та (XXIII). Перегонкой XXII в присутствии VI получается XXI. При метанолизе α-ацетил-γ-валеролактона (XXIV), полученного из $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (XXV) и окиси пропилена (XXVI), образуется смесь 5-метил-XXI (XXVII) и 5-метил-XXII (XXVIII). Омылением XXVII получена к-та (XXIX).

Показано, что состояние равновесия между дигидро- и тетрагидропроизводными при метанолизе лактонов зависит от числа и положения CH_3-групп. Гидрируют р-р 95 *г* I [т. пл. 49—50° (из эф.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 196—198° (из водн. CH_3OH)] в 210 *мл* этилацетата при 45—55° и 110 *ат* с 7 *г* 5%-ной Pd/C и получают **II**, выход 71,5%, т. пл. 59—60° (из циклогексана). К суспензии 9,5 *г* NaH в 185 *г* абс. этилацетата прибавляют по каплям 30 *г* **III** сначала при ~ 20°, затем при 0—5°, через 10 час. (25°) выливают осторожно в 500 *мл* ледяной воды, экстрагируют 300 *мл* эфира, водн. р-р подкисляют H_2SO_4, добавляют $(NH_4)_2SO_4$, экстрагируют 250 *мл* эфира и получают IV, выход 29%, т. кип. 68°/0,03 *мм*, т. пл. 32—33° (из эф.-петр. эф.). Аналогично из 7,1 *г* NaH и 28 *г* β,δ-диметил-δ-капролактона (12 час.) получают II, выход 37%, т. кип. 81—82°/0,03 *мм*; ДНФГ, т. пл. 189—190° (из водн. CH_3OH). Добавляют 480 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$ в р-р C_2H_5ONa (из 1,5 *г* Na в 50 *мл* абс. спирта) и при 10—20° приливают по каплям 140 *г* метилвинилкетона, через 24 часа (0°) подкисляют ледяной разб. H_2SO_4 и выделяют V, выход 66,5%, т. кип. 86°/0,03 *мм*; ДНФГ, т. пл. 65,5—66,5° (из водн. сп.). Гидрируют при 90° и 200 *ат* смесь 200 *г* V над ~ 15 *г* скелетного Ni и 1 *мл* $N(C_2H_5)_3$, перегоняют в вакууме, к дистилляту добавляют 3 капли VI и перегонкой в вакууме получают **VII**, выход 72%, т. кип. 78—79°/0,03 *мм*. К 13 *г* Na в 800 *мл* абс. эфира добавляют по каплям р-р 100 *г* **VII** в 100 *мл* абс. эфира, через ~ 16 час. добавляют р-р 43 *г* CH_3COCl в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 3 часа, добавляют 400 *мл* воды, подкисляют CH_3COOH и из эфирного р-ра получают **VIII**, выход 73%, т. кип. 94°/0,03 *мм*. Встряхивают 9,3 *г* **VII** с р-ром 8,4 *г* KOH в 50 *мл* воды, сразу подкисляют разб. HCl, экстрагируют эфиром и перегонкой с **VI** получают δ-капролактон, выход 61%, т. кип. 55—56°/0,05 *мм*. К р-ру 10,2 *г* **VIII** в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 0,25 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают 30 час. при 45° и получают **IX**, выход 30%, т. кип. 50—51°/0,05 *мм*, т. пл. 32—33° (из петр. эф.). Нагревают 37,5 *г* **VIII** в 155 *мл* 1 н. HCl в абс. CH_3OH в токе N_2, через ~ 12 час. вносят в 600 *мл* насыщ. р-ра $KHCO_3$, экстрагируют эфиром и получают смесь X и XI, выход 7,6 *г*, т. кип. 94—95°/11 *мм*, **XII**, выход 4,7 *г*, т. кип. 78°/0,02 *мм*, т. пл. 63—64° (из эф.-петр. эф.), и **XIII**, выход 3,25 *г*, т. кип. 81°/0,02 *мм*. При медленной перегонке 5,6 *г* смеси **X** и **XI** в присутствии **VI** получают X, выход 84%. Р-р 15,4 *г* **IV** в 150 *мл* абс. 0,75 н. HCl в CH_3OH оставляют стоять 3 дня при ~ 20°, выливают в насыщ. р-р K_2CO_3 в 500 *мл* воды, экстрагируют эфиром и получают смесь **X** (56%) и **XI** (44%), выход 80%, т. кип. смеси 41—44°/0,05 *мм*, которая при перегонке с **VI** при 92°/12 *мм* дает X, выход 87%. Кипятят 40 час. 10,8 *г* X с р-ром 8 *г* KOH в 80 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды и получают **XVI**, выход 70%, т. пл. 131—132° (из бзл.-бзн.). Нагревают на масляной бане 6 *г* **XVI** до начала декарбоксилирования и перегоняют при 105—110°, дистиллят повторно перегоняют и получают **XVIII**, выход 80%, т. кип. 120°. Аналогично **IV** из 68,5 *г* **II** и 700 *мл* 1 н. HCl в CH_3OH (4 дня) получают смесь XV (90%) и XIV (10%), выход 80%, т. кип. 45—46°/0,04 *мм*, из которой при перегонке с 3 каплями **VI** получают **XV**, выход 88%, т. кип. 97°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,4703. Аналогично **XVI** из 15,3 *г* **XV** и 9 *г* KOH в 5 *мл* воды и 60 *мл* спирта (6 дней) получают **XVII**, выход 63%, т. пл. 109—110° (из петр. эф.). Кипятят 0,5 часа 12 *г* **XVII** с 10 *мл* $SOCl_2$ и 50 *мл* абс. петр. эфира, по охлаждении фильтруют, отгоняют эфир и получают хлорангидрид **XVII**, выход 71%, т. кип. 50—51°/0,05 *мм*; *n*-толуидид XVII, т. пл. 161—162° (из циклогексана). Аналогично **XVIII** из 7,2 *г* **XVII** при декарбоксилировании получают **XIX**, выход 77%, т. кип. 135°. Аналогично **IV** из 125 *г* **XX** и 900 *мл* 0,5 н. HCl в CH_3OH (кипение 12 час., 20°, 4 дня) получают смесь **XXI** (63,5%) и **XXII** (36,5%), выход 40%, т. кип. 74—77°/12 *мм*, из которой при перегонке с 5 *мл* конц. H_2SO_4 получают **XXI**, выход 93%, т. кип. 72—73°/11 *мм*, т. пл. 31,5—32,5° (из петр. эф.). Аналогично **XVI** из 30 *г* **XXI** и 15,5 *г* KOH в 100 *мл* воды (24 часа) получают **XXIII**, выход 71,5%, т. пл. 153—154° (из блз.-бзн,); кипятят 306,4 *мл* **XXIII** с 15 *мл* 1 н. $HClO_4$, добавляют р-р 490 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 30 *мл* 30%-ной $HClO_4$ и выделяют ДНФГ пентанол-1-она-4, выход 79%, т. пл. 155—156° (из воды-C_3H_7OH). Р-р CH_3ONa (из 2 *г-атомов* Na в 600 *мл* абс. CH_3OH) прибавляют при охлаждении к 2 молям **XXV** и 1,1 моля **XXVI**, через 3 дня (25°) отгоняют спирт, остаток экстрагируют 500 *мл* воды, подкисляют разб. H_2SO_4 (0°), экстрагируют эфиром и получают **XXIV**, выход 55,5%, т. кип. 112°/11 *мм*; ДНФГ, т. пл. 173—175° (из *н*-C_3H_7OH-петр. эф.). Аналогично **IV** из 131 *г* **XXIV** и 1 *л* 0,75 н. HCl в абс. CH_3OH (кипячение 10 час., 25°, 48 час.) получают смесь **XXVII** (58%) и **XXVIII** (42%), выход 43%, т. кип. 75—78°/11 *мм*, при перегонке которой в присутствии **VI** получают **XXVII**, выход 92%, т. кип. 75°/11 *мм*. Аналогично **XVI** из 40,8 *г* **XXVII** и 19 *г* KOH (12 час., 25°) получают **XXIX**, выход 60,5%, т. пл. 96—97° (из бзл.-бзн.). Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 11306.

Р. Журин

46757. α-Оксиалкилиденлактонная перегруппировка. VI. Перегруппировка α-этоксалил-γ- и δ-лактонов. Корте, Махлейдт (α-Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung. VI. Die Umlagerung von α-Äthoxalyl-γ- und -δ-lactonen. Korte Friedhelm, Machleidt Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2150—2161 (нем.)

Синтезирован ряд α-этоксалил-γ- и -δ-лактонов и изучен их метанолиз в присутствии ионов H+. Конденсацией δ-капролактона (I) с $(COOC_2H_5)_2$ (II) и с $(COOCH_3)_2$ (III) получен соответственно α-этоксалил- (IV) и α-метоксалил-δ-капролактон (V). Аналогично из β-метил-δ-капролактона (VI) и II получен α-этоксалил-β-метил-δ-капролактон (VII), из β,δ-диметил-δ-капролактона (VIII) и II образуется α-этоксалил-β,δ-диметил-δ-капролактон (IX), из γ-бутиролактона (X) и II или III получен α-этоксалил-(XI) и α-метоксалил-γ-бутиролактон (XII), γ-валеролактон (XIII) и III дают α-метоксалил-γ-валеролактон (XIV). При метанолизе IV превращается в диметиловый эфир (ДМЭ) 2-окси-6-метилтетрагидропирандикарбоновой-2,3 к-ты (XV), который при омылении распадается на I и $(COOH)_2$, а при декарбоксилировании образует α-кето-ε-оксиэнантовую к-ту (XVI). При перегонке из XV получен ДМЭ 6-метил-5,6-дигидро-4H-пирандикарбоновой-2,3 к-ты (XVII). Аналогично из VII и C_2H_5OH образуется диэтиловый эфир (ДЭ) 2-окси-4,6-диметил-тетрагидропирандикарбоновой-2,3 к-ты (XVIII). С целью изучения влияния COOH-группы в положении 2 из IV при гидролизе, декарбоксилировании и последующем отщеплении воды получена 6-метил-5,6-дигидро-4H-пиранкарбоновая-2 к-та (XIX). При метанолизе XIX образуется смесь метилового эфира (МЭ) 2-метокси-6-метилтетрагидропиранкарбоновой-2 к-ты (XX) и МЭ 6-метил-5,6-дигидро-4H-пиранкарбоновой-2 к-ты (XXI). Аналогично из IX получают ДМЭ 2-мето-

кси-4,6,6 - триметилтетрагидропирандикарбоновой - 2,3 к-ты (**XXII**), который при перегонке переходит в ДМЭ 4,6,6-триметил-5,6-дигидро-4Н - пирандикарбоновой -2,3 к-ты (**XXIII**), из **XII** — 2-метокси-2-3-дикарбометокси-тетрагидрофуран (**XXIV**), который при перегонке превращается в ДМЭ 4,5-дигидрофурандикарбоновой-2,3 к-ты (**XXV**), легко омыляемый в смесь 4,5-дигидрофурандикарбоновой-2,3 к-ты и ее монометилового эфира (**XXVI**); из **XIV** получают ДМЭ 2-метокси-5-метилтетрагидрофурандикарбоновой-2,3 к-ты (**XXVII**), который после гидролиза и декарбоксилирования образует α-кето-δ-оксивалериановую к-ту (**XXVIII**). К суспензии 9,5 *г* Na в 250 *мл* абс. эфира добавляют 1 *мл* абс. CH_3OH и через 2 часа прибавляют по каплям р-р 45 *г* **I** и 51 *г* **III** в 700 *мл* абс. эфира, через 48 час. (∼ 20°) добавляют 500 *мл* воды, отделяют эфирный слой и выделяют **V**, выход 53,3%, т. кип. 101—102°/0,01 *мм*. Аналогично из **I** и **II** получают **IV**, выход 71%, т. кип. 102—103°/0,03 *мм*; из 25,6 *г* **VI**, 37 *г* **II** и 4,6 *г* Na получают **VII**, выход 50%, т. кип. 118°/0,1 *мм*; из 37 *г* **VIII**, 42 *г* **II** и 6,3 *г* Na образуется **IX**, выход 52,3%, т. кип. 103°/0,03 *мм*; 129 *г* **X**, 219 *г* **II** и 35 *г* Na дают **XI**, выход 61,5%, т. кип. 107—108°/0,05 *мм*, т. пл. 49—50° (из бзн.); из 129 *г* **X**, 177 *г* **III** и 35 *г* Na получают **XII**, выход 18,3%, т. пл. 140—142° (из воды), и из маточного р-ра, после насыщения $(NH_4)_2SO_4$, выделяют таутомер **XII**, выход 30,4%, т. пл. 106,5—108° (из бзл.-бзн.); из 100 *г* **XIII**, 118 *г* **III** и 23 *г* Na получают **XIV**, выход 68,5%, т. кип. 83—84°/0,01 *мм*, т. пл. 57—58° (из эф.-петр. эф.). Р-р 105 *г* **IV** в 1 *л* р-ра HCl в CH_3OH оставляют на 6 дней при ∼20°, выливают в насыщ. р-р $KHCO_3$ в 2,2 *л* воды, экстрагируют эфиром и получают **XV**, выход 65,5%, т. пл. 97° (из петр. эф.). Аналогично из 15 *г* **VII** и 150 *мл* 3%-ного р-ра HCl в абс. спирте (∼ 12 час.) получают **XVIII**, выход 73%, т. кип. 103—104°/1 *мм*; из 23,3 *г* **XIX** и 300 *мл* 1 н. р-ра HCl в CH_3OH (48 час.) получают смесь **XX** (86,8%) и **XXI** (13,2%), выход 80%, т. кип. 91—92°/11 *мм*; из 31,2 *г* **IX** и 300 *мл* 0,75 н. р-ра HCl в CH_3OH (4 дня) образуется **XXII**, выход 85%, т. кип. 74°/0,01 *мм*; из 151,8 *г* **XII** и 1,2 *л* 1 н. HCl-CH_3OH (14 час. при кипении и 3 дня при ∼ 25°) образуется **XXIV**, выход 54%, т. кип. 72—73°/0,03 *мм*, т. пл. 60—61° (из бзл.-петр. эф.); из 112 *г* **XIV** и 1000 *мл* 1 н. HCl-CH_3OH (12 час. кипения и 48 час. при ∼ 25°) получают **XXVII**, выход 71,5%, т. кип. 66°/ /0,01 *мм*, т. пл. 50—53° (из циклогексана). Кипятят 232 *мг* **XV** с 15 *мл* 1 н. $HClO_4$, прибавляют р-р 198 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 10 *мл* 30%-ной $HClO_4$ и через ∼ 12 час. (0°) отделяют 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) **XVI**, выход 93%, т. пл. 176° (из водн. CH_3OH). Аналогично из 150 *мг* **XIX** получают ДНФГ **XVI**, выход 91%, т. пл. 176—178°; из 344 *мг* **XXVII** получают ДНФГ **XXVIII**, выход 74%, т. пл. 165° (из воды). Нагревают р-р 49,6 *г* **IV** в 250 *мл* 4%-ной H_2SO_4 при ∼ 100°, через 2 часа насыщают $(NH_4)_2SO_4$, экстрагируют эфиром и получают **XIX**, выход 78%, т. пл. 95—97° (из эф.-петр. эф.). Медленно перегоняют в вакууме 19 *г* **XV** с 3 каплями полифосфорной к-ты и получают **XVII**, выход 13,9 *г*, т. кип. 95°/0,02 *мм*. Аналогично из 22,13 *г* смеси **XX** с **XXI** получают **XXI**, выход 77%, т. кип. 98°/11 *мм*; из 16,2 *г* **XXII** образуется **XXIII**, выход 96%, т. кип. 79°/0,01 *мм*; из 15 *г* **XXIV** и 1 капли H_2SO_4 получают **XXV**, выход 84%, т. кип. 75°/0,02 *мм*. К 12,3 г **XX** прибавляют р-р 5,8 *г* KOH в 50 *мл* воды и 10 *мл* CH_3OH, через ∼ 12 час. (25°) отгоняют спирт, добавляют 30 *мл* воды, подкисляют разб. HCl и при 0° отделяют **XIX**, выход 70,4%, т. пл. 98°. Аналогично р-р 7 *г* **XXV**, 4,6 *г* KOH в 50 *мл* воды (10 час., 40°) подкисляют разб. H_2SO_4 (pH 2,5—3,1), экстрагируют эфиром, остаток после отгонки эфира экстрагируют C_6H_6 и получают **XXVI**, выход 770 *мг*, т. пл. 96—97° (из бзл.-циклогексана-абс. эф.).

Р. Журин

46758. **α-Оксиалкилиденлактонная перегруппировка. VII. Синтез эфиров 5,6-дигидро-4Н-пирандикарбоновой-3,5 и 5,6-дигидро-4Н-пирантрикарбоновой-2,3,5 кислот. Корте, Бюхель, Махлейдт** (α-Hydroxyalkyliden-lacton-Umlagerung. VII. Synthese von 5-6-Dihydro-4H-pyran-3.5-di- und-2.3.5-tricarbonsäureestern. Korte Friedhelm, Büchel Karlheinz, Machleidt Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2280—2284 (нем.)

При гидрировании диэтилового эфира (ДЭ) α-ацетилглутаровой к-ты (**I**) через промежуточный оксиэфир получен γ-карбэтокси-δ-капролактон (**II**) наряду с ДЭ (**III**) и моноэтиловым эфиром α-этилиденглутаровой к-ты (**IV**). При попытке конденсировать **II** с $HCOOC_2H_5$ в присутствии Na получен лишь **IV**, а в присутствии сильно основных конденсирующих средств ($NaNH_2$, NaH, диизопропиламиномагнийбромид) получен α-оксиметилен-γ-карбэтокси-δ-капролактам (**V**). В присутствии спирт. р-ра HCl **V** превращается в ДЭ 2-этокси-6-метилтетрагидропирандикарбоновой-3,5 к-ты (**VI**) и частично в ДЭ (**VII**) 6-метил-5,6-дигидро-4Н-пирандикарбоновой-3,5 к-ты (**VIII**). При конденсации **II** с $(COOC_2H_5)_2$ получен α-этоксалил-γ-карбэтокси-δ-капролактон (**IX**), который при действии спирт. р-ра HCl превращается в триэтиловый эфир (ТЭ) 2-окси-6-метилтетрагидропирантрикарбоновой-2,3,5 к-ты (**X**). В присутствии полифосфорной к-ты (**XI**) **X**, отщепляя воду, дает ТЭ 6-метил-5,6-дигидро-4Н-пирантрикарбоновой-2,3,5 к-ты (**XII**). Гидрируют р-р 368 *г* **I** в 200 *мл* 98%-ного спирта над 40 *г* скелетного Ni при 55° и 120 *ат*, через 6 час. отделяют катализатор, отгоняют с ирт, к остатку добавляют несколько капель **XI** и выделяют **II**, выход 80%, т. кип. 92—95°/0,05 *мм*, **III** и **IV**, выход 1,4%. Содержание **III** определяют по УФ-спектру. К р-ру 0,31 *г-атома* Mg и 0,31 моля C_2H_5Br в 100 *мл* эфира прибавляют по каплям р-р 0,31 моля диизопропиламина (**XIII**) в 100 *мл* абс. эфира при слабом кипении, затем р-р 0,3 моля **II** и 0,8 моля $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* абс. эфира, через ∼ 16 час. (∼ 20°) нагревают 15 мин. при 34°, выливают в р-р HCl при ∼ 0°, экстрагируют эфиром и выделяют **V**, выход 25%, т. пл. 130° (из ацетона-петр. эф.). К суспензии 4 *г* $NaNH_2$ в 50 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям р-р 0,05 моля **II** и 0,1 моля $HCOOC_2H_5$ в 150 *мл* абс. эфира (34°), к смеси в течение 2 час. прибавляют по каплям ледяную воду, через ∼ 16 час. (∼ 20°) нагревают 2 часа при 34°, охлаждают до 0°, нейтрализуют разб. HCl, экстрагируют эфиром и получают **V**, выход 5%, т. кип. 103—104°/0,03 *мм*. Аналогично получают **V** из **II**, NaH и $HCOOC_2H_5$, выход 6%. К суспензии 5,8 *г* Na в 250 *мл* абс. эфира прибавляют 0,5 *мл* абс. спирта, через 1 час прибавляют по каплям р-р 44,3 *г* **II** и 19,5 *г* $HCOOC_2H_5$ в 250 *мл* абс. эфира, к смеси добавляют 500 *мл* лед. воды, экстрагируют водн. слой эфиром, подкисляют разб. H_2SO_4 (при 0°), насыщают $(NH_4)_2SO_4$, экстрагируют 250 *мл* эфира и получают **IV**, выход 56%, т. кип. 99—100°/0,01 *мм*. Р-р 10 *г* **V** в 120 *мл* 5,7%-ного р-ра HCl в абс. спирте выдерживают 50 час. при ∼ 20°, затем прибавляют по каплям при 0° к 300 *мл* насыщ. р-ра K_2CO_3, экстрагируют 500 *мл* эфира, отгоняют р-ритель, остаток вновь экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 78%, т. кип. 95°/0,05 *мм*; по данным УФ-спектра **VI** содержит 10,9% **VII**. К 8 *г* **VI** прибавляют 3 капли **XI**, пропускают через смесь воздух, нагревают до 80°; выход **VII** 88%, т. кип. 86°/0,05 *мм*. Встряхивают 24 часа при ∼ 20° 10 *г* **VII** с р-ром 8 *г* KOH в 50 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH и выделяют **VIII**, выход 78%, т. пл. 241° (из воды). Нагревают при 70° 1,5 *г* **VIII** с 30 *мл* $SOCl_2$ до прекращения выделения HCl, избыток $SOCl_2$ отгоняют, остаток растворяют в 10 *мл* абс. эфира, добавляют к нему р-р 1,8 *г* *n*-$NH_2C_6H_4CH_3$ в 10 *мл* эфира и выделяют

монотолуидид метилового эфира **VIII**, выход 400 *мг*, т. пл. 279° (из CH_3OH). Аналогично **V** из 0,31 *г-атома* Mg, 0,11 моля C_2H_5Br, 0,11 моля **XIII**, 0,3 *мл* **II** и 0,6 моля $(COOC_2H_5)_2$ в 350 *мл* эфира (24 часа при $\sim$ 20°) получают **IX**, выход 42%, т. кип. 117—119°/ /0,02 *мм*; из **II**, $(COOC_2H_5)_2$ и $NaNH_2$ выход **IX** 20%; из **II**, $(COOC_2H_5)_2$ и NaH выход **IX** 22%. Аналогично **V** из 8 *г* **IX** и спирт. р-ра HCl (3 дня) получают **X**, выход 71%, т. кип. 125—126°/0,01 *мм*, а из 6 *г* **X** и **XI** (1 час, 110°) получают **XII**, выход 90%, т. кип. 124°/0,02 *мм*. Р. Журин

46759. Реакции димеризации на солнечном свету. V. Фотодимеризация замещенных кумаринов. Ахмед, Мустафа, Мохамед Камель, Мохамед Али Аллам (Dimerization reactions in sunlight. V. Photodimerization of substituted coumarins. Ahmed Mustafa, Mohamed Kamel, Mohamed Ali Allam), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 8, 888—891 (англ.)

На солнечном свету производные кумарина (**I**) и тио-I (**II**) образуют кристаллич. в-ва, имеющие одинаковый состав с исходными, но отличающиеся от них т-рой плавления и малой растворимостью (мол. вес не определялся). Авторы считают, что образуются фотодимеры (ФД), поскольку при 20-минутном нагревании выше т-ры плавления они снова дают исходные мономеры. ФД образуются за счет 3,4-двойной связи и являются производными циклобутана, в случае 4-стириловых производных авторы допускают участие в образовании циклобутанового кольца также стириловой двойной связи. 0,5 *г* производного **I** растворяют в 30 *мл* сухого C_6H_6, запаивают в трубку Шленка из стекла пирекс, вытеснив предварительно воздух CO_2, и экспонируют 1 месяц на солнечном свету. Продукт осаждают эфиром или упаривают до 5 *мл* и кристаллизуют. Перечислены исходное в-во, выход ФД в % и т. пл. в °C: 6-CH_3-**I**, 78, 194 (из бзл.); 4,6-диметил-I, 65, 220 (из диоксана-петр. эф.); 4,7-диметил-I, 70, 211 (из бзл.-петр. эф.); 4-($CH_2COOC_2H_5$)-7-метил-I (перед экспонированием добавлено 0,005 *г* эозина), 61, 259—260 (из диоксана-петр. эф.); 4-(CH_2COOCH_3)-7-CH_3-I (**III**) (добавлено 0,005 *г* эозина), 42, 253 (из диоксана-петр. эф.); 4-($CH{=}CHC_6H_5$)-6-CH_3-**I**, 80, 246 (из ксилола); 4-($CH{=}CHC_6H_4OCH_3$-*n*)-6-CH_3-I, 92, 328 (из лед. CH_3COOH); 4-($CH{=}CHC_6H_4OCH_3$-*o*)-6-CH_3-**I**, 40, 327 (из хлф.-петр. эф.); 4-($CH{=}CHC_6H_5$)-7-CH_3-I, 70, 251 (из ксилола); 4-($CH{=}CHC_6H_4OCH_3$-*n*)-7-CH_3-**I**, 81, 217 (из толуола); 4-($CH{=}CHC_6H_4Cl$-*o*)-7-CH_3-**I**, 60, 322 (из хлф.-петр. эф.); 4-($CH{=}CHC_6H_4OCH_3$-*n*)-7,8-бензо-**I**, 53, 290 (из бзл.); 4-($CH{=}CHC_6H_4OCH_3$-*o*)-7,8-бензо-I, 75, выше 350; 4-($CH{=}CHC_6H_4Cl$-*o*)-7,8-бензо-I, 85, 245. 1 *г* 7,8-бензо-I в 25 *мл* лед. CH_3COOH экспонируют 6 месяцев и получают $\sim$ 0,5 *г* ФД, т. пл. 225° (из ацетона). 1 *г* 7,8-бензо-II в 20 *мл* C_6H_6 экспонируют 20 дней и получают 0,3 *г* ФД **II** и 3,4,7-триметил-I (**IV**) в этих условиях не изменяется. Аналогично методу получения 6-алкилкумарин-4-уксусной к-ты (см. РЖХим, 1956, 19254) приготовлены следующие соединения (указан выход в % и т. пл. в °C): **III**, 90, 122 (из бзл.-петр. эф.); **IV**, 95, 157 (из петр. эф.); 4-(CH_2COOCH_3)-7,8-бензо-I, 93, 130 (из бзл.-петр. эф.). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 47954. Л. Виноград

46760. Формилирование бензопиронов. I. Формилирование оксикумаринов гексаметилентетрамином. Найк, Тхакор (Formylation of benzopyrones. I. Formylation of hydroxycoumarins with hexamethylenetetramine. Naik R. M., Thakor V. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1626—1629 (англ.)

Исследовано формилирование 6-окси-(**Ia**), 6-окси-4-метил-(**Iб**), 5-окси-4-метил-(**Iв**), 5-окси-4,7-диметил-(**Iг**)-кумаринов, а также 7,8-диокси-(**Iд**), 7,8-диметокси-6-окси-(**Iе**), 5,7-диокси-(**Iж**), 5,6,7-триокси-(**Iз**) и 7,8-диокси-5-метокси-(**Iи**)-4-метилкумаринов гексаметилентетрамином (**II**). При нагревании (8—10 час., 100°) **Ia, б** с избытком **II** в CH_3COOH (после чего смесь нагревают 2 часа при 100° с разб. (1 : 1) HCl и продукт извлекают эфиром) образуется 5-формил-[т. пл. 189° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. > 315° (из CH_3COOH)] и 5-формил-4-метил-[т. пл. 191° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 312° (разл.; из CH_3COOH)]-6-окси-кумарины, строение которых доказано окислением 6%-ной H_2O_2 в слабощелочной среде при 0° в 5,6-диокси-[т. пл. 269° (из сп.); диметиловый эфир, т. пл. 111° (из сп.)] и 5,6-диокси-4-метил-[т. пл. 248° (из сп.)]-кумарины. **Iв, г** в аналогичных условиях, но при 5-часовом нагревании, дают 6,8-диформильные производные **Iв** [т. пл. 242° (из CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. > 315° (из CH_3COOH)] и **Iг** [т. пл. 196° (из CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. > 315° (из CH_3COOH)], окисляющиеся H_2O_2 в 4-метил-[т. пл. 295° (разл.); ДНФГ, т. пл. > 315° (из CH_3COOH)] и 4,7-диметил-[т. пл. 282—283° (разл.; из CH_3COOH); ДНФГ, т. пл. 298—299° (из CH_3COOH)]-5,6-диокси-8-формилкумарины; формилирование **Iв, г** сопровождается образованием нерастворимых, красных, обугливающихся при нагревании и неизменяющихся при действии к-т в-в, являющихся единственными продуктами при формилировании **Iж—и**. **Iд, е** формилируются в описанных условиях с хорошими выходами в 6-формил-7,8-диокси-[т. пл. 268° (из CH_3COOH)] и 5-формил-6-окси-7,8-диметокси-[т. пл. 156° (из сп.)]-4-метилкумарины, окисляющиеся в 6,7,8-триокси-[т. пл. 274—275° (из сп.)] и 5,6-диокси-7,8-диметокси-(**III**) [т. пл. 190° (из разб. сп.)]-4-метилкумарины. **III** метилируется $(CH_3)_2SO_4$ в 5,6,7,8-тетраметокси-4-метилкумарин, т. пл. 65—66° (из CH_3OH), синтезированный также метилированием 6-окси-5,7,8-триметокси-4-метилкумарина (**IV**), т. пл. 212° (из CH_3OH), полученного окислением 5,7,8-триметокси-4-метилкумарина $K_2S_2O_8$ в щел. среде при 0°. При нагревании (3 часа, 135—140°) с HJ в $(CH_3CO)_2O$ **IV** деметилируется в 4-метил-5,6,7,8-тетраоксикумарин, т. пл. 278—279° (из сп.) (см. РЖХим, 1955, 7462). Л. Щукина

46761. Формилирование бензопиронов. II. Формилирование оксикумаринов N-метилформанилидом. Найк, Тхакор (Formylation of benzopyrones. II. Formylation of hydroxycoumarins with N-methylformanilide. Naik R. M., Thakor V. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1630—1633 (англ.)

Оксикумарины в большинстве случаев плохо формилируются N-метилформанилидом (**I**) в присутствии $POCl_3$, причем выделение образующихся альдегидов из смесей с исходными в-вами часто бывает затруднительным. Только из 5,7-диокси-4-метилкумарина (**II**) получается с хорошим выходом 5,7-диокси-8-формил-4-метилкумарин (**III**), окисляющийся 6%-ной H_2O_2 в слабощелочной среде на холоду в 4-метил-5,7,8-триоксикумарин, т. пл. 273° (из этилацетата), метилирующийся в 4-метил-5,7,8-триметоксикумарин, т. пл. 174° (из CH_3OH). При метилировании **III** образуется смесь растворимого в разб. щелочи 7-окси-5-метокси-(**IV**) [т. пл. 224° (из CH_3COOH)] и нерастворимого 5,7-диметокси-(**V**) [т. пл. 267° (из CH_3COOH)]-8-формил-4-метилкумаринов; **IV** окислен H_2O_2 в 7,8-диокси-5-метокси-4-метилкумарин, т. пл. 231° (из CH_3OH). При формилировании 5,7-диметокси-4-метилкумарина (**VI**) получается смесь **V** и 6-формилпроизводного **VI** (**VII**), т. пл. 284—285° (из $C_6H_5NO_2$); **VII** возвращается неизмененным при осторожном подкислении его р-ра в 10%-ной NaOH, а **V** гидролизуется при этом в 4,6-диметокси-5-формил-β-метилкумариновую к-ту, т. пл. 212° (разл.; из сп.). Щел. р-р $K_2S_2O_8$ окисляет **V** в 5,7-диметокси-6-окси-8-формил-4-метилкумарин (**VIII**), т. пл. 225—226° (из сп.). 5-окси-4-метилкумарин формилируется с незначительным выходом в 6-формилпроизводное

т. пл. 220° (из сп.), окисляющееся H_2O_2 в 5,6-диокси-4-метилкумарин. 4,7-диметил-5-оксикумарин дает незначительное кол-во 6-формил- (т. пл. 218°) и 8-формил-(IX) [т. пл. > 315° (из CH_3COOH)]-4,7-диметил-5-оксикумаринов. IX метилируется в 4,7-диметил-8-формил-5-метоксикумарин, т. пл. 262° (из CH_3COOH). 7-окси-, 7-метокси- и 5,6,7-триокси-4-метилкумарины не формилируются I, но 5,6,7-триметокси-4-метилкумарин дает немного 8-формилпроизводного; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 232° (из CH_3COOH), полученного также метилированием VIII. Л. Щукина

46762. **Изучение синтеза производных оксепина.** **Кимото, Асаки, Танака, Сайто** (Kimoto Shoshichiro, Asaki Kunihiro, Tanaka Tadashi, Saito Seiichi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 652—654 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы амины (**Iа—д**), производные 10,11-дигидродибенз-[b,f]-оксепина. Показано, что **Iа** (т. кип.

CHR—CHR'

Iа R = H, R' = NH_2; **б** R = H, R' = $N(CH_3)_2$; **в** R = H, R' = $NHCH_3$; **г** R = NH_2, R' = OH; **д** R = $N(CH_3)_2$, R' = OH

161—164°/5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 276—278°) и **Iб** (т. кип. 148—152°/2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 205—206°) оптически деятельны: оптич. изомеры **Iа**, хлоргидрат, т. пл. 260—262°, $[\alpha]^{23}D$ −105°, и **Iб**, хлоргидрат, т. пл. 217°, $[\alpha]^{24}D$ −148,7°; **Iв**, т. кип. 160—163°/3 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 195—196°. Из 11-диметилаланинодибенз-[b,f]-оксепин-10(11H)-она (т. пл. 119—121°) синтезирован **Iг**, т. пл. 101—103°, хлоргидрат, т. пл. 255°; **Iд**, т. пл. 183—185°, хлоргидрат, т. пл. 233—234°. Т. Краснова

46763. **Перегруппировки α-галоидэфиров. I. 2,2,3,3-тетрахлор-*п*-диоксан.** **Саммербелл, Берджер** (Rearrangements of α-halogenated ethers. I. 2,2,3,3-tetrachloro-*p*-dioxane. Summerbell R. K., Berger Daniel R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 24, 6504—6506 (англ.)

Хлорангидрид 2-(хлорэтокси)-дихлоруксусной к-ты (I), т. кип. 76—78°/6 *мм*, $n^{25}D$ 1,4805, синтезированный хлорированием *транс*-2,3-дихлор-*п*-диоксана (см. Summerbell R. K. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1352), ошибочно описан как 2,2,3,3-тетрахлор-*п*-диоксан (II), т. пл. 137—140° (из эф.), получающийся хлорированием 2-хлор-*п*-диоксена в 2,2,3-трихлор-*п*-диоксан, т. кип. 60—61°/1 *мм*, т. пл. 20—21°, который превращается нагреванием с NaOH в карбитоле в 2,3-дихлор-*п*-диоксен (III), выход 52%, т. кип. 55°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4930, хлорирующийся в CH_2Cl_2 с 67%-ным выходом в I. II медленно изомеризуется в кипящем $CHCl_2CHCl_2$ и быстро при 210° без р-рителя в **I**, который при перегонке при 190° разлагается на хлористый оксалил и CH_2ClCH_2Cl. II гидролизуется в гликоль, выделяемый в виде дибензоата, и щавелевую к-ту (**IV**), а **I** — в **IV** и CH_2OHCH_2Cl, выделяемый в виде 2-(*п*-анизидино)-этанола, т. пл. 41—42°. Присоединением Br_2 к **III** в CCl_4 получен нестойкий 2,3-дибром-2,3-дихлор-*п*-диоксан, выход 37%, т. пл. 103—130° (из сп.), превращающийся при перегонке в нормальных условиях в в-во, т. кип. 180—185°, 55°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5167, ИК-спектр которого весьма сходен с ИК-спектром **I**, вследствие чего это в-во можно считать хлор(бром)ангидридом 2-бром-(хлор)-этоксибромхлоруксусной к-ты. Л. Щукина

46764. **N-замещенные продукты 2-аминометил-1,4-бензодиоксана.** **Данбар, Суини** (N-substitution products of 2-aminomethyl-1,4-benzodioxane. Dunbar R. E., Sweeney G. A.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1686—1688 (англ.)

Синтезированы N-бензил-(I), N-(2-феноксиэтил)-N-бензил-(II) и N-(2-*о*-толоксиэтил)-N-бензил-(III)-2-аминометил-1,4-бензодиоксаны. К 0,8 моля кипящего бензиламина приливают по каплям 0,2 моля 2-хлорметил-1,4-бензодиоксана, кипятят 1,5 часа, добавляют при 20° 0,2 *л* 6 н. HCl, осадок отделяют, разлагают $NaHCO_3$ и выделяют **I**, выход 70,5%, т. кип. 180—200°/1 *мм*, т. пл. 41°, $n^{25}D$ 1,5778, d_4^{25} 1,1448; хлоргидрат, т. пл. 185°; бромгидрат, т. пл. 214°; бензоильное производное, т. кип. 250—260°/0,05 *мм*, т. отв. < −5°, $n^{25}D$ 1,5895; бензолсульфонат, т. пл. 84°. 0,04 моля **I** и 0,03 моля фенокси- или *о*-толоксиэтилбромидов нагревают 6 час. при 120° и выделяют **II**, т. кип. 220—240°/0,05 *мм*, т. пл. 43°, $n^{27}D$ 1,5820, d_4^{27} 1,1415, или **III**, $n^{27}D$ 1,5790, d_4^{27} 1,1342, соответственно. Л. Щукина

46765. **Замещение галоида водородом в галоиднитроарилах: некоторые применения в ряду тиофена.** **Блатт, Гросс, Тристрам** (Replacement of halogen by hydrogen in nitro-aryl halides: some applications in the thiophene series. Blatt A. H., Gross Norma, Tristram E. W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1588—1590 (англ.)

Синтезированы недоступные при прямом нитровании 3,4-динитро-(I) и 2,3,4-тринитро-(II)-тиофены, для чего 2,5-дибром-3,4-динитротиофен (III) действием HJ или $H_4P_2O_6$ превращен в 2-бром-3,4-динитротиофен (IV), восстанавливающийся Cu в кислых средах в **I**, т. пл. 94—95°, и нитрующийся смесью конц. H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,59—1,60) при 20° в 2-бром-3,4,5-тринитротиофен (**V**), выход 80%, т. пл. 130—131° (из конц. HNO_3), из которого при действии $H_4P_2O_6$ получается **II**, выход 70%, т. пл. 143° (из эф.-петр. эф.). **II** разлагается при обработке анилином, смесью $(CH_3CO)_2O$-CH_3COOK или HJ в ацетоне, но не реагирует с нитрующими смесями, вследствие чего попытки получения тетранитротиофена не имели успеха. **V** также разлагается при аналогичных р-циях, но с анилином дает 2,4-дианилино-3,5-динитротиофен, т. пл. 196—196,5° (из ацетона-CH_3OH). К р-ру 0,06 моля **III** в 0,1 *л* ацетона и 20 *мл* CH_3COOH добавляют при 10—15° 0,3 моля NaJ в 125 *мл* ацетона, оставляют на 7 дней, смешивают с р-ром 10 *г* $NaHSO_3$ в 0,8 *л* воды и отделяют **IV**, выход 90%, т. пл. 93—94° (из сп.), или к 0,06 моля **III** в 0,2 *л* ацетона добавляют при 10—15° 0,3 моля 50%-ной $H_4P_2O_6$, оставляют на 2 часа при 20°, выливают в воду и получают **IV**, выход 88%. Л. Щукина

46766. **Соединения тиофена. IV. О декарбоксилировании и дегалоидировании производных тиофена при реакции нитрования.** **Мотояма, Сато, Имото** (Motoyama Ryozo, Sato Keisuke, Imoto Eiiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 6, 779—784 (японск.)

С целью синтеза β-нитротиофенов изучено нитрование αα'-дизамещ. тиофенов и найдено, что COOH-группа, Br и COR (с большим R) в α-положении замещается на нитрогруппу. Этому замещению препятствует наличие в α'-положении заместителей, снижающих электронную плотность. α-COOR и $COCH_3$-группы при нитровании не отщепляются. К р-ру 1 г 5-бром-2-карбокситиофена (I) в 4,8 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре < −5 до −10° добавляют за 30 мин. смесь 1,5 *мл* 70%-ной HNO_3 и 5,1 *мл* конц. H_2SO_4, получают 2-бром-3,5-динитротиофен (II), выход 69%, т. пл. 136—137° (из водн. метанола), и 5-бром-4-нитро-2-карбокситиофен (III), выход 23%, т. пл. 172—173° (из воды). В аналогичных условиях из 29,1 *г* метилового эфира I, т. кип. 112—115°/13 *мм*, т. пл. 61—64°, получают 20,5 *г* метилового эфира III, т. пл. 100—102° (из CH_3OH), который при омылении дает III. 2-бром-5-нитротиофен и III дают II, выход 97 и 46%. Нитрование 2-бром-5-ацетилтиофена приводит к образованию 2-бром-4-нитро-5-ацетилтиофена, выход 50%, т. пл. 105—106° (из лигр.), из продуктов нитрования 2,5-дибромтиофена выделяют только **II**, а из продуктов

нитрования 4-ацетамино-5-бром-2-карбометокситиофена — 4-ацетамино-5-нитро-2-карбометокситиофен, выход 7%, т. пл. 120—123° (из CH_3OH). Из **III** при нитровании 1 час. (от −5 до −10°) получают **II**, выход 86%. При нитровании **I** в тех же условиях смесью 1,07 *мл* 100%-ной HNO_3 и 3,53 *мл* конц. H_2SO_4 получают **II**, выход 55%, и **III**, выход 37%, а при нитровании **I** смесью 2,1 *мл* дымящей HNO_3, 4 *мл* 20%-ного олеума и 2,7 *мл* конц. H_2SO_4 (−10°) получают только **II**, выход 82%. Нитрование 5-нитро-2-карбокситиофена не проходит ни одним способом, во всех случаях возвращается исходное в-во. К р-ру 13,8 *г* 4,5-дибром-2-карбокситиофена в 100 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре от −5 до −10° за 10 мин. добавляют смесь 5 *мл* дымящей HNO_3 и 10 *мл* конц. H_2SO_4, выливают в воду, получают 4,5-дибром-2-нитротиофен, выход 80%, т. пл. 74—75° (из петр. эф.). К 32,6 *г* 2-бромтиофена, 24 *г* ангидрида янтарной к-ты и 300 *мл* $C_6H_5NO_2$ за 1 час при 0—5° добавляют 64 *г* $AlCl_3$, перемешивают при 0—5° 10 час., получают 5-бром-2-ω-карбоксипропионилтиофен (**IV**), выход 94%, т. пл. 140—141° (из воды), в тетрахлорэтане выход **IV** 41%, с $TiCl_4$ в качестве катализатора 12%; семикарбазон, т. пл. 198—199° (из сп.). Нитрование **IV** (первым способом) привело к образованию нитропроизводного **IV**, выход 50%, т. пл. 110—112° (из водн. метанола); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 240° (разл.; из сп.-этилацетата), и **II**, выход 44%; нитрование **IV** по третьему способу дало только **II**, выход 85%.
Л. Яновская

46767. Соединения тиофена. V. О дегалоидировании производных тиофена посредством реакции восстановления. Мотояма, Осэ, Вада, Имото (Motoyama Ryozo, Ose Junji, Wada Hiroshi, Imoto Eiiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 784-787 (японск.)

Изучена р-ция дегалоидирования различных бромтиофенов посредством амальгамы Zn (Zn-Hg) в лед. CH_3COOH при 30 ± 0,05°, амальгамы Al (Al-Hg) в 95%-ном спирте при 30°, амальгамы Na (Na-Hg) в спирте при 30°, Na в абс. спирте при 20°. Процесс отщепления брома контролировали по Фольгарду. Изучено также полярографич. восстановление бромтиофенов в 30%-ном спирте на фоне 0,1 н. $CaCl_2$ при pH 2,62 (буфер Мак-Ильвейна), 7,11 (буфер Кольтгофа) или 10,83 (буфер Сёренсена). 2-бромтиофен, 2,5-дибромтиофен (**I**), 2-ацетамино-3-бром-5-нитротиофен (**II**), 2-карбокси-5-бромтиофен (**III**) и 2,3,4,5-тетрабромтиофен (**IV**) не восстанавливаются Zn-Hg, а 2-нитро-5-бромтиофен (**V**), 2-нитро-3,4-дибромтиофен (**VI**), 2,5-дибром-3,4-динитротиофен (**VII**), 2,4-динитро-5-бромтиофен (**VIII**), 2-ацетамино-3,5-дибромтиофен (**IX**), 2-ацетил-5-бромтиофен (**X**) и 2-метил-5-бромтиофен (**XI**) отщепляют бром. При использовании Al-Hg восстанавливаются с элиминированием брома **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**, **VII**, **VIII** и **IX**, не отщепляют бром **X** и **XI**; Al-Hg отщепляют бром значительно медленнее, чем Zn-Hg. Na-Hg и Na отщепляют бром и восстанавливают бромтиофеновое ядро **III**, **IV**, **IX**, **X** и **XI**. **I** не восстанавливается полярографически. Даны в-во, $E_{1/2}$ в *в* относительно насыщ. каломельного электрода при pH 2,62, 7,11 и 10,83 соответственно: 2-нитротиофен, −0,30, −0,56, −0,78; **V**, −0,17, в нейтр. и щел. среде максимумы; 2-метил-3-бром-5-нитротиофен, −0,18, −0,45, —,53; **IX**, −0,25, −0,47, −0,71; 2-ацетилтиофен, −1,20, −1,48, −1,65; **X**, −0,80, −1,13, в щел. среде максимум.
Л. Яновская

46768. Соединения тиофена. VI. О продуктах восстановления 3-нитробромтиофена. Мотояма, Никимура, Имото (Motoyama Ryozo, Nishimura Shoji, Imoto Eiiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 788—792 (японск.)

Изучено восстановление ряда 3-нитробромтиофенов посредством Sn-HCl. 5,3 *г* 2-бром-3-нитротиофена (**I**) дают при восстановлении Sn-HCl (25°, несколько часов; 20°, 12 час.) 6,2 *г* соли $(RNH_2HCl)_2SnCl_4$ (R — 2-бромтиенил), которую превращают в основание и ацетилируют посредством 25 *г* $(CH_3CO)_2O$ (20°, 12 час.), получают 3-ацетаминотиофен (**II**), выход 79%, т. пл. 147—148° (из CH_3OH). **II** получают для сравнения из 3-нитротиофена (**III**) восстановлением с последующим ацетилированием, выход **II** 65%. Из 2,5-дибром-3,4-динитротиофена тем же путем получают 3,4-диацетаминотиофен, выход 46%, т. пл. 209° (из ацетона). В тех же условиях из 2,5-дибром-3-нитротиофена (**IV**) получена смесь (СМ), из которой кристаллизацией из водн. метанола, воды выделен 2-бром-4-ацетаминотиофен (**V**), т. пл. 135—136° (из бзл.-лигр., 1 : 1). В результате обработки СМ $HgCl_2$ (в воде, CH_3OH) получают 5-бром-3-ацетамино-2-хлормеркуритиофен (**VI**), т. пл. 208—209°; йодпроизводное (J_2 в KJ р-ре), т. пл. 160—161° (из сп.), из маточного р-ра после отделения **VI** выделяют 2-хлор-3-ацетамино-5-бромтиофен (**VII**), т. пл. 106—107° (из сп.). При бромировании **V** N-бромсукцинимидом (кипячение 1.5 часа в CCl_4) образуется 2,5-дибром-3-ацетаминотиофен, т. пл. 116—117° (из разб. CH_3OH). При кипячении **V** в CCl_4 с SO_2Cl_2 в течение 2 час. образуется **VII**, что подтверждает возникновение **VII** при восстановлении **IV** благодаря вытеснению брома хлором. Восстановление 4-нитро-2-бромтиофена (**VIII**) с последующим ацетилированием привело к образованию **V** и **VII**. Аналогично из 5-бром-4-нитро-2-карбоксиметилтиофена образовался 5-бром-4-ацетамино-2-карбометокситиофен, выход 78%, т. пл. 142—144° (из CH_3OH), а из 4 *г* 2-бром-3-нитро-5-ацетилтиофена получен 1,6 г 2-бром-3-ацетамино-5-ацетилтиофен, т. пл. 133—135° (из CH_3OH). 90 *г* 5-бром-4-нитро-2-карбокситиофена, 468 *г* HgO и 900 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 12 час., отгоняют р-ритель наполовину, добавляют 4,5 *л* воды, осадок обрабатывают 90 *г* NaCl, 1,8 *л* воды, 720 *мл* конц. HCl и перегоняют с паром, получают **I**, выход 85%, т. пл. 77—78° (из лигр.). К 68,6 *г* смеси 4-нитро- и 5-нитротиофенальдегида (получена нитрованием 2-тиофенальдегида (см. РЖХим, 1955, 3752) в 422 *мл* 35%-ной H_2SO_4 при 35—45° добавляют 110 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 68 *мл* воды, перемешивают 4 часа, оставляют на 12 час., из полученной смеси нитротиофенкарбоновых к-т выделяют по Ринкесу (Rinkes J. J., Rec. Arav. chim., 1933, 52, 538) 4-нитро-2-карбокситиофен (**IX**), выход 38%, т. пл. 154—155° (из бзл.). Декарбоксилирование **IX** по Ринкесу (см. ссылку выше) в хинолине в присутствии порошка Cu привело к образованию **III**, выход 72%, т. пл. 75—77° (из лигр.). К 17,9 *г* Ag-соли 2-бром-3-нитро-5-карбокситиофена в 100 *мл* сухого CCl_4 добавляют за 30 мин. 2,85 *мл* Br_2 в 25 *мл* CCl_4 при кипячении, кипятят 1 час, получают **IV**, выход 88%, т. пл. 59—60° (из лигр.). Из 4-нитро-2-карбокситиофена аналогично получают **VIII**, выход 52%, т. кип. 105—110°/5 мм, т. пл. 38—40° (из петр. эф.).
Л. Яновская

46769. Соединения тиофена. VII. О реакции циклизации 3,4-диаминотиофена. Мотояма, Имото (Motoyama Ryozo, Jmoto Eiiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 793—794 (японск.)

При нагревании (130—140°, 2,5 часа) 12,2 *г* комплексной соли 3,4-диаминотиофена $C_4H_2S(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot SnCl_4$ (**I**) с 23 *г* HCOONa и 50 *мл* 21,6 н. HCOOH образуется 3,4-диформаминотиофен, выход 20%, т. пл. 195—197° (из воды). При нагревании (150—160°, 1 час) 4,5 *г* **I** с 4 *г* оксалата Na и 6,5 *г* щавелевой к-ты образуется 1,7 *г* 3,4-(2′,3-диоксипиразо)-тиофена, не плавится до 300°. 6,2 *г* **I**, 2,7 *г* бензила, 11 *г* CH_3COONa и 54 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 30 мин., разбавляют

дой, получают 3,4-(2′,3′-дифенилпиразо)-тиофена (II), выход 75%, т. пл. 190—191° (из CH_3OH); если использовать I, полученный непосредственно восстановлением 2,5-дибром-3,4-динитротиофена, то выход II повышается до 91%. На основании полученных результатов обсужден вопрос о направленности связей в кольце тиофена. Л. Яновская

46770. **Соединения тиофена. VIII. О сукцинилировании β-ациламинотиофена при помощи реакции Фриделя — Крафтса.** Мотояма (Motoyama Ryozo), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 6, 794—798 (японск.)

Изучена р-ция сукцинилирования по Фриделю — Крафтсу различных β-ациламинотиофенов. Смесь 0,04 моля $AlBr_3$ и 25 *мл* CS_2 кипятят, вводят за 3 часа смесь 0,01 моля ациламинотиофена и 0,012 моля янтарного ангидрида, кипятят 15 час., получают (даны исходное в-во, конечный продукт, выход в %, т. пл. в °С): 3-ацетаминотиофен (ААТ), 2-ω-карбоксипропионил-4-ацетаминотиофен (I), —, 183—184 (из 6 н. CH_3COOH); ААТ, 3-N-ацетил-N-ω-карбоксипропиониламинотиофен (II), 212—213 (из бзл.) (общий выход I и II 63%), 2-бром-4-ацетаминотиофен, 2-бром-5-ω-карбоксипропионил-4-ацетаминотиофен (III), 71, 182—183 (из 6 н. CH_3COOH); 2,5-дибром-3-ацетаминотиофен, III, 46, 182—183; 2-бром-5-хлор-4-ацетаминотиофен, 2-бром-5-хлор-4-(N-ацетил-N-ω-карбоксипропиониламино)-тиофен, 62, 187—188 (из бзл.-CH_3OH); 2-бром-3-ацетаминотиофен, 2-бром-3-ацетамино-5-ω-карбоксипропионилтиофен, 51, 183—184 (из бзл.-CH_3OH). 3,4-диацетаминотиофен и 3,4-диформаминотиофен не вступают в р-цию в этих условиях. Для подтверждения строения I бромируют в лед. CH_3COOH в присутствии CH_3COOH и $HgCl_2$ (кипячение 2 часа), получают до 2-ω-карбоксипропионил-4-ацетамино-5-бромтиофен, т. пл. 182—183° (из 6 н. CH_3COOH). Из II с помощью N-бромсукцинимида получают 2-бромпроизводное, выход 66%, т. пл. 184—185° (из бзл.), а при действии Br_2 в лед. CH_3COOH получают 2,5-дибромпроизводное, выход 41%, т. пл. 191—192° (из бзл.). Л. Яновская

46771. **Реакции с меркаптанами. IV. Реакция ароматических тиолов с 3(2H)-тионафтенон-1,1-диоксидами и 2-бензилиден-3(2H)-тионафтенон-1,1-диоксидами.** Ахмед Мустафа, Салах Мохамед Абдель Дайем Зайед (Reactions with mercaptans. IV. Reaction of aromatic thiols with 3(2H)-thianaphthenone-1,1-dioxides and 2-benzylidene-3(2H)-thianaphthenone-1-1-dioxide. Ahmed Mustafa, Salah Mohamed Abdel Dayem Zayed), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3500—3502 (англ.)

Изучена конденсация 3(2H)-тионафтенон-1,1-диоксида (Ia) и его 7-метил-, 5-метил-, 6-метил-7-хлорзамещенных (Iб — д) (полученных окислением соответствующих 3(2H)-тионафтенонов (II) с тиофенолами в присутствии безводн. $ZnCl_2$, приводящая к образованию ненасыщ. сульфидов (IIIa — ж). III при окислении H_2O_2 в лед. CH_3COOH превращаются в соответствующие сульфоны (IVa — ж). IIIa при обработке Zn в водн. NaOH дает 2,3-дигидротионафтен-1,1-диоксид (V). При конденсации Ia с C_6H_5CHO получен 2-бензилиден-Ia (VIa), который с $NH_2OH \cdot HCl$ образует оксим Ia (т. пл. 245°), а с $C_6H_5NHNH_2$ — гидразон Ia. При конденсации Iб с *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ получен 2-(*n*-нитробензилиден)-Iб (VIб). При действии на VIa тиофенола образуется аддукт, вероятно, имеющий строение (VIIa или б). Р-р 5 *г* II в 30 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 25 *мл* 30%-ной H_2O_2, нагревают 1 час при 100° (при получении Iб и Iг 5 мин.), охлаждают и отделяют I (приведены полученный I, выход в %, т. пл. в °С): Iб, 45, 187; Iв, 42, 202; Iг, 48, 190; Iд, 56, 227. К р-ру 1 *г* I в CH_3COOH добавляют 1 *г* тиофенола и 5 *г* безводн. $ZnCl_2$, 4—5 час. насыщают сухим HCl, выливают в ледяную воду, экстрагируют C_6H_6 и получают III (приведены полученный III, выход в %, т. пл. в °С): IIIa, 81, 128; IIIб, 74, 122; IIIв, 71, 124; IIIг, 79, 126; IIIд, 72, 144; IIIе, 82, 134; IIIж, 76, 142.

III VII

Неуказанные R = H; IIIa R = C_6H_5, б R = C_6H_5, R″ = CH_3; в R = $C_6H_4CH_3$-*n*, R″ = CH_3; г R = C_6H_5, R′ = CH_3; д R = $C_6H_4CH_3$-*n*, R′ = CH_3; е R = C_6H_5, R″ = Cl; ж R = $C_6H_4CH_3$-*n*, R″ = Cl; VIIa R = $CH_2C_6H_5$, R′ = SC_6H_5; б R = $CH(SC_6H_5)C_6H_5$, R′ = H

Суспензию 1 *г* III в 20 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают 4 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают 1 час при 100°, охлаждают, выливают в 100 *мл* воды и через 12 час. получают IV (приведены полученный IV, выход в %, т. пл. в °С): IVa, 77, 155; IVб, 81, 130; IVв, 78, 158; IVг, 68, 184; IVд, 66, 190; IVе, 83, 285; IVж, 75, 210. 0,7 *г* IIIa восстанавливают кипячением 2 часа 10 *г* Zn в 50 *мл* 8%-ного NaOH, разбавляют водой, экстрагируют C_6H_6, получают V, т. пл. 91°. 1 *г* Ia, 2 *мл* C_6H_5CHO нагревают 3 часа при 140°, охлаждают, добавляют 5 *мл* спирта и получают VIa, т. пл. 148°. 1 *г* Iб и 1 *г* *n*-$NO_2C_6H_4CHO$ нагревают 2 часа при 160°, охлаждают и получают VIб, т. пл. 265° (из $C_6H_5NO_2$). 1 *г* VIa и небольшой избыток C_6H_5SH нагревают при 100° 3 часа, охлаждают, промывают и получают VII, выход 88%, т. пл. 138° (из бзл.). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51244. Л. Лукашина

46772. **Синтез пирролидиновых оснований из γ-кетоалкоголей.** **Тереньтев А. П., Володина М. А., Мишина В. Г.**, Ж. общ. химии, 1958, 28, № 1, 223—226

При нагревании γ-ацетопропилового спирта (I) с HCONHR (IIa — ж, где a R = H, б R = CH_3, в R = C_2H_5, г R = *n*-$CH_3C_6H_4$, д R = *o*-$CH_3C_6H_4$, е R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, ж R = *o*-$CH_3OC_6H_4$) в результате гидроаминирования CO-группы I и циклизации продуктов образуются соответствующие N-R-α-метилпирролидины (IIIa—ж); из вторичного γ-ацетобутилового спирта в аналогичных условиях с несколько меньшими выходами получены 1,2,5-триметил-(IVa) и 1-этил-2,5-диметил-(IVб)-пирролидины. Присутствие скелетного Ni снижает т-ру р-ции. IIa — е получались отгонкой воды и HCOOH (до 160°) от смеси амина с HCOOH. 30,6 *г* I, 90 *г* IIa и 3 *г* скелетного Ni нагревают 10—14 час. при 110—120°, повышают т-ру до 160°, продукт кипятят 2—3 часа с 150 *мл* конц. HCl, подщелачивают 40%-ным р-ром NaOH и извлекают эфиром IIIa, выход 30%, т. кип. 97—98,5°/744 *мм*, $n^{20}D$ 1,4340, d_4^{20} 0,8343; пикрат, т. пл. 88,5—89,5° (из эф.). Аналогично получают (указаны в-во, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. в °С его пикрата): IIIб, 28, 92—94/747, 1,4240, 0,7983, 235—236 (из сп.); IIIв, 50, 117,5—118/752, 1,4300, 0,8052, 192—193 (из сп.); IIIг, 59, 133—134/10, 1,5580, 0,9664, 128—131 (из сп.); IIIд, 23, 100—102,8, 1,5405, 0,9693, 145—146 (из сп.); IIIе, 40, 160/12, 1,5625, 0,0480, 161—162 (из бзл.); IIIж, 33, 127—129/10, 1,5570, 1,0428, 162—163,5; IVa, 20, 111—112/732, 1,4260, 0,7987, 162—164 (разл.; из сп.); IVб, 20,8, 132—134/764, 1,4290, 0,8052, 192—193 (из сп.). Л. Ш.

46773. **Реакция N-бензилпиррола с ацетилендикарбоновой кислотой. Присоединение по Дильсу — Альдеру к замещенному пирролу.** Манделл, Бланчард (The reaction of N-benzylpyrrole with acetylenedicarboxylic acid. A Diels-Alder addition to a pyrrole. Mandell Leon, Blanchard Wesley A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6198—6201 (англ.)

При р-ции N-бензилпиррола (I, II пиррол) с ацетилендикарбоновой к-той (III) получены соединение

(**IV**), N-бензилпиррол-α-малеиновый ангидрид (**V**) и N-бензилпиррол-α-фумаровая к-та (**VI**). Указанное строение приписано **V** и **VI** на основании данных анализа и изучения их ИК-спектров. Кроме того, после подкисления р-ра, в котором определялось число нейтр-ции **V**, была выделена дикарбоновая к-та с т. пл. 123,5—125; (из лигр.-этилацетата), оказавшаяся N-бензилпиррол-α-малеиновой к-той. При гидрировании **V** над Pt (из PtO_2) в CH_3OH в присутствии конц. HCl, как и при гидрировании в тех же условиях **VI**, поглотилось 4 *экв* H_2 и после превращения образовавшихся к-т в диметиловые эфиры действием CH_2N_2 в обоих случаях получен диметиловый эфир α-пирролидинянтарной к-ты. Соединение **IV**, оказавшееся изомерным **VI**, растворимо в разб. р-ре $NaHCO_3$ и в разб. HCl и при гидрировании поглощает 3 *экв* H_2. Судя по этим, а также спектральным данным **IV** является нормальным продуктом присоединения **I** к **III** по Дильсу — Альдеру строения (**IVa**). Такое строение подтверждается тем, что при кипячении **IV** с 10%-ным р-ром Na_2CO_3 (15 час.) из охлажд. р-ра эфиром извлечен **I**, а после извлечения из подкисленного р-ра выделен **V**. При гидрировании **IV** в 10%-ном р-ре Na_2CO_3 над 5%-ным Pd/C поглощается 1 *экв* H_2; после кипячения фильтрата (~12 час.) и подкисления из р-ра выделилось в-во (**VII**), т. пл. 216—218° (разл.; из CH_3OH-вода), растворимое в разб. р-ре $NaHCO_3$, но не растворяющееся даже в конц. HCl. При кипячении с 10%-ной HCl **VII** декарбоксилируется и превращается в **I**. На основании сказанного, данных анализа и ИК-спектра **VII** и полученного из него действием CH_2N_2 диметилового эфира **VII** является N-бензилпирролдикарбоновой-3,4 к-той. Так как одна из COOH-групп **VII** не титруется, строение **VII**, по-видимому, выражается ф-лой (**VIIa** с водородной связью). Способность **I** реагировать по Дильсу — Альдеру отражает его более выраженный «диеновый» характер по сравнению с **II** и N-метил-**II**. 0,1 моля **I**, 0,1 моля **III** и 65 *мл* безводн. эфира кипятят 24 часа и отделяют 2,3 *г* **IV**, выпавшего из теплого р-ра, т. пл. 210—212° (из воды). Фильтрат от **IV** охлаждают до 0° и отфильтровывают 2,4 *г* **V**, т. пл. 117,5—119,5° (из бзл.-лигр.). Из упаренного фильтрата от **V** выделяют 10,5 *г* **VI**, т. пл. 162—164° (разл.; из CH_3OH-бзл.). Г. Браз

46774. Ненасыщенные ароматические амины; новый синтез индолов. Хайр, Бейдер (Unsaturated aromatic amines; a novel sunthesis of indoles. Hyre John E., Bader Alfred R.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 437—439 (англ.)

Описаны удобные способы получения N-аллил-(**Ia**), N-кротил-(**Iб**), N-бутил-(**Iв**) и N-пентенил-(**Iг**)-анилинов. При кипячении (7 час.) в атмосфере инертного газа с полифосфорной к-той **Iб** циклизуется в выделяемые обычным путем 2,3-диметилиндол (**II**), выход ~32%, т. пл. 103—104° (из гептана); пикрат, т. пл. 156—157°, продукт присоединения с пикрилхлоридом, т. пл. 135—136° (из сп.), и *цис*-2,3-диметилиндолин (**III**), выход 32%, т. кип. 74°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5513; бензолсульфонат (БС), т. пл. 101—103° (из сп.); строение **III** подтверждено окислением хлоранилом в кипящем ксилоле в **II**. К охлаждаемой смеси 10 молей порошка Na, 1 *л* толуола и 10 молей анилина постепенно приливают при т-ре < 25° 10 молей хлористого аллила в 0,5 *л* толуола, размешивают 16 час. при 20°, кипятят 7 час., приливают CH_3OH и воду и выделяют **Ia**, выход 77%, т. кип. 68—70°/1,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5614, d_{25}^{25} 0,9737; ацетат, т. пл. 46—47° (из воды); толуолсульфонат, т. пл. 69°; БС, т. пл. 82—83° (из сп.). 4,7 моля анилина, 6,2 моля бутадиена и 0,87 моля Na нагревают 18 час. при 120° и выделяют (см. **Ia**) **Iб**, выход 79%, т. кип. 81—82°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5553, d_{25}^{25} 0,9607; если р-ция проводится при 170—190°, образуется дифенилформамидин, выход 4,2 *г*, т. пл. 136—137° (из сп.). Аналогично из 4,7 моля анилина и 5,1 моля изопрена получают **Iг**, т. кип. 94—95°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5502, d_{25}^{25} 0,9507. Гидрируют **Iб** в CH_3OH над Pt (из PtO_2) при 4 *ат* и получают **Iв**, выход колич., т. кип. 235—237°, $n^{25}D$ 1,5310.

Л. Щукина

46775. Синтез индолилуксусных кислот. Робинсон, Гуд (Synthesis of indoleacetic acids. Robinson J. R., Good N. E.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 12, 1578—1581 (англ.)

Для полумикросинтеза 3-индолилуксусной к-ты (**I**), меченной в бензольном ядре C^{14}, применен метод, близкий к описанному В. Феофилактовым и Н. Семеновой (см. РЖХим, 1953, 4589). Неочищ. $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$, полученный действием р-ра $NaHSO_3$ на $C_6H_5N_2Cl$ [из 5 ммолей анилина (**II**)], растворяют в 10 *мл* воды, прибавляют 5 ммолей 2-кетоглутаровой к-ты (**III**) в 5 *мл* воды и выделяют фенилгидразон **III** (**IIIa**), выход 86%, т. пл. 158—159°. К **IIIa** приливают 100 *мл* абс. спирта, содержащего 5 *г* полифосфорной к-ты и насыщ. безводн. HCl, нагревают до кипения, вновь насыщают безводн. HCl, кипятят 3,5 часа, отгоняют бо́льшую часть спирта, остаток смешивают с 200 *мл* ледяной воды и получают диэтиловый эфир 2-карбокси-**I** (**IV** к-та). Неочищ. в-во растворяют в 25 *мл* спирта и нагревают с 0,5 *г* KOH в токе N_2, поддерживая объем р-ра на постоянном уровне прибавлением воды. Через 4 часа подкисляют прибавлением H_3PO_4 до pH 2, охлаждают и отделяют **IV**, выход 64%, т. пл. 235—236° (разл.). 1 *мл* абс. спирта насыщают безводн. HCl, прибавляют спирт до объема 10 *мл*, смешивают с **IV**, оставляют на 1 час при ~20°, приливают 2 *мл* конц. NH_4OH, разб. водой, при ~0° подкисляют H_3PO_4 до pH 2 и получают 2-карбокси-3-карбэтоксииндол, выход 62%, т. пл. 175—176°. Последний растворяют в 12 *мл* диэтиленгликоля, прибавляют 1 *мл* хинолина и 5—10 *мг* Cu_2O, нагревают (200°, 15 мин.), выливают в 150 *мл* разб. HCl и извлекают эфиром. Выделенное из эфира масло растворяют в 25 *мл* спирта и омыляют, как указано выше, при получении **IV**; выход **I** 40%, т. пл. 169—170° (после возгонки в вакууме). Выходы указаны в пересчете на **II**. Г. Браз

46776. 4- и 6-метокси-2,3-дифенилиндол. Орр, Томлинсон (4- and 6-methoxy-2 : 3-diphenylindole. Orr A. Hilary, Tomlinson Muriel), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 5097—5098 (англ.)

5 *г* бензоина (**I**), 6 *г* *м*-$NH_2C_6H_4OH$ (**II**) и 4 *г* хлоргидрата (ХГ) **II** нагревают при 130—150° и слегка пониженном давлении до прекращения выделения газов и растирают с 10%-ным р-ром NaOH. Образовавшуюся Na-соль разлагают разб. CH_3COOH и получают 6-окси-2,3-дифенилиндол (**III**), который ранее был принят за 4-окси-2,3-дифенилиндол (см. герм. пат. 533471). **III** кристаллизуется из CH_3COOH с 0,5 молекулы CH_3COOH, т. пл. 145—148°; после удаления CH_3COOH (~200°) т. пл. **III** 166—167°. О-ацетил-**III**, т. пл. 190° (из CH_3COOH), О-бензоил-**III**, т. пл. 158° (из сп.). **III** действием 1 *экв* $(CH_3)_2SO_4$ и 1 *экв* NaOH в кипящем ацетоне превращают в 6-метокси-2,3-дифенилиндол, т. пл. 206—207° (из сп.). 1 *г* 2-Cl-5-$CH_3OC_6H_3NH_2$ и 1,3 *г* **I** нагревают с 1 каплей HCl при 150° и получают 2-Cl-5-$CH_3OC_6H_3NHCH(C_6H_5)COC_6H_5$, т. пл. 104° (из сп.). При нагревании последнего с эквимолярным кол-вом ХГ 2-Cl-5-$CH_3OC_6H_3NH_2$ до 190° образуется смола, из которой после хроматографич. очистки выделяют 7-хлор-4-метокси-2,3-дифенилиндол (**IV**), выход ~50%, т. пл.

129° (из CH_3OH). Остаток, не переходящий в р-р при кристаллизации IV из CH_3OH, вероятно, является α,β-ди-(2-хлор-5-метоксианилино)-стильбеном, т. пл. 275—278° (из лед. CH_3COOH). 0,3 *г* IV гидрируют 9 час. над 10%-ным Pd/C в 75 *мл* кипящего мезитилена и выделяют из фильтрата 4- метокси-2,3-дифенилиндол, т. пл. 147—148° (из сп.). 2 *г* II и 4 *г* I нагревают при 150—155° до прекращения выделения газа, получают *м*-[$C_6H_5COCH(C_6H_5)$]NHC_6H_4OH (V), т. пл. 137° (из сп.). V не изменяется при нагревании до 200° с небольшим кол-вом HCl или с ХГ II, а также при кипячении с P_2O_5 в C_6H_6. Г. Браз

46777. **Синтез замещенных в фенильном ядре производных индола. Киносита, Иноуэ, Имото** (Kinoshita Tetsuo, Inoue Hiroo, Imoto Eiji), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1372—1374 (японск.)

При нитровании N-бензоилиндолина (I) в конц. H_2SO_4 получают N-бензоил-5-нитроиндолин (II), который дает при омылении 5-нитроиндолин (III). В результате нитрования индолина (IV) получают 6-нитроиндолин (V). Строение III и V доказывают дегидрогенизацией, при которой получают 5- и 6-нитроиндолы (Ber., 1922, 55, 3854; РЖХим, 1957, 37626). При восстановлении II дает N-бензоил-5-аминоиндолин (VI). Последний ацетилируют и нитруют, получают, по-видимому, N-бензоил-6-нитро-5-(N-ацетил)-аминоиндолин (VII). Из N-бензоил-6-нитроиндолина (VIII) тем же путем получают N-бензоил-6-аминоиндолин (IX), ацетильное производное (X) и N-бензоил-4 (?)-нитро-6-(N-ацетил)-аминоиндолин (XI). При нитровании II образуется N-(*м*-нитробензоил)-5-нитроиндолин (XII). 0,6 *г* I нитруют при —3 —7° 0,2 *г* 70%-ной HNO_3 в 20 *мл* 98%-ной H_2SO_4 3 часа, получают II, выход 68%, т. пл. 195—196°. Из IV аналогично получают V, выход 51%, т. пл. 65,5—67°; из 1-бензоил-5-ацетаминоиндолина получают VII, выход 26%, т. пл. 196—198°; из X образуется XI, выход 49%, т. пл. 238—239°. Нитрование II при 30—40° приводит к XII, выход 25%, т. пл. 142°. Омыление II и XII (KOH в CH_3OH) приводит к образованию III, т. пл. 92—94° (из CH_3OH). Гидрируют 2,5 *г* II в 50 *мл* спирта над Pt из 0,2 *г* PtO_2 при 70 *ат*. Получают VI, выход 80%, т. пл. 201—203°, 5-аминоиндолин (5-часовое кипячение VI с 6 н. HCl), т. пл. 134—136° (из сп.). Из VIII, т. пл. 166—167°, аналогично получают IX, выход 50%, т. пл. 179—181°; X, т. пл. 196—197°. 0,5 *г* V кипятят с 0,4 *г* малеиновой к-ты и 0,1 *г* Pd-черни в 50 *мл* воды 8 час., получают 6-нитроиндол, выход 41%. Из 1,8 *г* III при дегидрировании 1,8 *г* III с малеиновым ангидридом получают 0,35 *г* 6-нитроиндола, λ(макс.) 3,02 μ. Это же в-во получают при дегидрировании III Pd в нитробензоле (20-часовое кипячение), выход 60%. Н. Швецов

46778. **Замечание о некоторых производных (5-бензилоксииндолил-3)-глиоксиловой кислоты. Липп, Далаккер, Штейнхёйер** (Notiz über einige Derivate der [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure. Lipp Maria, Dallacker Franz, Steinheuer Ingrid), Chem. Ber., 1958, **91**, № 1, 242—243 (нем.)

Нагреванием хлорангидрида (5-бензоилоксииндолил-3)-глиоксиловой к-ты (I к-та) с метанольным р-ром KOH, конц. NH_3, спиртом или α-, β- или γ-аминопиридинами получены (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): I, 88, 249—251 (разл.; из сп.); амид I, 81, 277—278 (разл.; из 50%-ного сп.); этиловый эфир I, 69, 212—214 (из сп.), и α-пиридил-[85, 262—264 (разл.; из сп.)], β-пиридил- [80, 272—274 (разл.; из сп.)] и γ-пиридил-[50, 6, 245—246 (разл.; из сп.)]-амиды I. Л. Щукина

46779. **Канцерогенные азотистые соединения. Часть XXIII. Новые полиметилированные гомологи 3,4-бензакридина и 3,4-бензокарбазола и родственные соединения. Бьу Хой, Жаккиньон, Лонг** (Carcinogenic nitrogen compounds. Part XXIII. New polymethylated homologues of 3:4-benzacridine and 3:4-benzo-carbazole, and related compounds. Buu-Hoï Ng. Ph., Jacquignon P., Long C. T.), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4994—4997 (англ.)

Для дальнейшего изучения влияния числа CH_3-групп на канцерогенную активность метилированных 3,4-бензакридинов синтезированы пентаметил- и гексаметил-3,4-бензакридины (I, II). Получены также диметил-3,4-бензокарбазолы (III) и метилированные 10-хлор-5,10-дигидро-1,2-бензофенарсазины (VI). В эксперименте на мышах I и II в течение 4 месяцев не вызывали образования опухоли. 2,6-(V) и 2,7-диметилнафталины сульфируют при 135—140° 98%-ной H_2SO_4 и полученные сульфокислоты щел. плавкой превращают соответственно в 3,7- и 3,6-диметилнафтол-2 (VI и VII), т. пл. 176,5 и 173°. Продукт сульфирования V, полученный при ~20°, дает при щел. плавке 3,7-диметилнафтол-1 (VIII), т. пл. 104—105°. Сульфирование 1,6-диметилнафталина как при низкой, так и при повышенной т-ре приводит к соответствующей 4-сульфокислоте; после щел. плавки последней получен 4,7-диметилнафтол-1, т. кип. 175—176°/18 *мм*, т. пл. 84° (из петр. эф.). Кипячением (10 мин.) 1 *г* VI с 1,3 *г* 2,3-дихлорнафтохинона-1,4 в 15 *мл* безводн. пиридина синтезируют 3″,7″-диметилнафто-(2′,3′-2,3)-(1″,2″-4,5)-фуран-1′,4′-хинон (IX), выход 1,2 *г*, т. пл. 269° (из пиридина). Аналогичным образом из VII получают 3″,6″-диметилизомер IX (IXa), т. пл. 274° (разл. > 262°; из пиридина). 6″,7″-диметилизомер IX (IXб) (из 6,7-диметилнафтола-2 (X)), т. пл. 291° (из пиридина). 3″,7″-диметилдинафто- (2′,3′-2,3) (1″,2″-5,4)-фуран-1′,4′-хинон (XI) (из VIII), т. пл. 292° (из пиридина). 4″,7″-диметилизомер XI (XIa), т. пл. 350° (из пиридина). К смеси 7 *г* VI и 7 *г* 3,4,5-триметиланилина при 250° понемногу прибавляют 3 *г* параформа, по окончании бурного выделения воды кипятят 5 час. и разгоняют.

IX R = R″ = CH_3, R′ = H; IXa R = R′ = CH_3, R″ = H; IXб R = H, R′ = R″ = CH_3; XI R = CH_3, R′ = H; XIa R = H, R′ = CH_3

Из фракции с т. кип. ~303°/18 *мм* осаждают в C_6H_6 пикрат, т. пл. 183° (разл. > 162°; из бзл.), из которого обработкой NH_4OH выделяют 0,8 *г* 1,6,7,9,3′-I, т. пл. 179° (из C_6H_6). Аналогично из 7 *г* X получают 1,2 *г* 6,7,9,2′,3′-I, т. кип. 289°/13 *мм*, т. пл. 196° (из бзл.); пикрат, т. пл. 263° (разл. > 250°; из *o*-$Cl_2C_6H_4$). 10 *г* VI и 7 *г* 3,4-диметиланилина (XII) кипятят 30 час. с 0,2 *г* J_2 и получают 8 *г* N-(3,4-диметилфенил)-3,7-диметил-2-нафтиламина (XIII), т. кип. 267—268°/16 *мм*, т. пл. 136° (из сп.); пикрат, т. пл. 131° (из сп.). 5 *г* XIII и 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ нагревают с 6 *г* $ZnCl_2$ (185°, 40 час.), обрабатывают горячим р-ром NaOH, извлекают C_6H_6, вытяжку разгоняют и из фракции 310—320°/18 *мм* осаждают пикрат 1,5,7,8,3′-I, т. пл. 289° (разл. > 226°; из *o*-$Cl_2C_6H_4$), из которого выделяют 1 *г* основания, т. пл. 160°. Из 10 *г* VII и 7 *г* XII в присутствии 0,5 *г* J_2 получают 8 *г* N-(3,4-диметилфенил)-3,6-диметил-2-нафтиламина (XIV), т. кип. 257—258°/13 *мм*, т. пл. 100° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 155° (разл. >145°, из сп.). Нагреванием 5 *г* XIV с 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 6 *г* $ZnCl_2$ получают 1 *г* 1,5,7,8,2′-I, т. пл. 190° (из сп.); пик-

рат, т. пл. 279° (разл. > 246°; из ClC_6H_5). N-(3,4-диметилфенил)-6,7-диметил-2-нафтиламин (XV) (синтезированный из X), т. кип. 275°/17 *мм*, т. пл. 140° (из сп.), превращают в 5,7,8,2'3'-I, т. кип. 306—310°/20 *мм*, т. пл. 176° (из циклогексана). Из 8 *г* 3,4,5-триметиланилина и 10 *г* VII в присутствии 0,5 *г* J_2 получают 8 *г* 3,6-диметил-N-(2,4,5-триметилфенил)-2-нафтиламина (XVI), т. кип. 256—257°/12 *мм*; пикрат, т. пл. 106° (из бзл.). Нагреванием 5 *г* XVI с 3 *г* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 7 *г* $ZnCl_2$ синтезируют 1,5,6,7,9,2'-II, т. кип. 300°/12 *мм*, т. пл. 136° (из ацетона); пикрат, т. пл. 167° (из сп.-бзл.). Из 5 *г* 6,7-диметил-N-(2,4,5-триметилфенил)-2-нафтиламина (XVII), т. кип. 278—280°/20 *мм* (пикрат, т. пл. 153—154°, разлагается в спирт. р-ре), получают 0,8 *г* 5,6,7,9,2',3'-II, т. кип. 320—325°/18 *мм*, т. пл. 198° (из бзл.); пикрат, т. пл. 267° (разл. > 256°; из *о*-$Cl_2C_6H_4$). 2 *г* XIII кипятят 1 час с 1,3 *г* $AsCl_3$ в 10 *мл* *о*-$Cl_2C_6H_4$ и получают 2 *г* 4,7,8,2'-тетраметил-IV, т. пл. 305° разл. > 228°; из *о*-$Cl_2C_6H_4$). XV дает с $AsCl_3$ 7,8,2',3'-тетраметил-IV, т. пл. 308° (из ClC_6H_5). Из 2 *г* XVII получают 1 *г* 6,8,9,2',3'-пентаметил-IV, т. пл. 265° (разл. > 240°; из *о*-$Cl_2C_6H_4$). 4 *г* VII, 4 *г* $C_6H_5NHNH_2$ и 4 *г* $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ кипятят 90 мин., прибавляют 5%-ную CH_3COOH, извлекают C_6H_6, разгоняют вытяжку и фракцию 280—285°/12 *мм* кристаллизуют из петр. эфира. Получают 1 *г* 1,2'-III, т. пл. 182°; пикрат, т. пл. 208° (разл. > 190°; из сп.). Аналогично из VI синтезируют 1,3'-III, т. пл. 149° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 210° (разл. > 160°; из сп.). Часть XXII см. РЖХим, 1958, 7985. Г. Браз

46780. Азосоединения. Окисление 1,1-дизамещенных гидразинов. Синтез и окисление цис- и транс-1-амино-2,6-дифенилпиперидина. Новое стереоспецифическое образование цикла. **Оверберг е р, Ломбардино, Хиски** (Azo compounds. Oxidation of 1,1-disubstituted hydrazines. The synthesis and oxidation of *cis*- and *trans*-1-amino-2,6-diphenylpiperidine. A new stereospecific ring closure. Everberger C. G., Lombardino Joseph G., Hiskey Richard G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6430—6435 (англ.)

Описаны синтез и окисление *цис*-(Iа) и *транс*-(Iб)-1-амино-2,6-дифенилпиперидинов. Для получения Iа, б 2-фенилпиридин (II) действием C_6H_5Li превращен в 2,6-дифенилпиридин (III), при восстановлении которого Na и спиртом получаются *цис*-[IVа; выход 39%, т. пл. 73,3—73,4°, пикрат (ПК), т. пл. 211,5—212° (разл.; из эф.), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 315,5—317° (разл.)] и *транс*-[IVб; выход 54%, т. кип. 154°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5830, d_4^{25} 1,0576; ПК, т. пл. 180—182° (разл.); ХГ, т. пл. 305° (разл.)]-2,6-дифенилпиридины. IVб образует с моногидратом дибензоил-*d*-винной к-ты в спирте соль, т. пл. 156,5—157°, из которой регенерируется оптически активный IVб, $[\alpha]^{26}D$ +80,7° (*с* 5,1; сп.). IVа, б нитрозированы в *цис*-[Vа; выход 89%, т. пл. 66,5—67,5° (из разб. сп.] и *транс*-Vб, выход 63,5%, т. пл. 87—88° (из сп.)]-1-нитрозо-2,6-дифенилпиридины, и Vа восстановлен $LiAlH_4$ в эфире в атмосфере N_2 (1 час при 0°, затем 1,5 часа при 20°) в Iа, выход 88%, т. пл. 133—134° (из сп.); бензилиденовое производное (БП), т. пл. 119,5—120,6° (из сп.). Iб не восстанавливается в этих условиях, а при его кипячении, 12 час., с $LiAlH_4$ в эфире образуется Iб, выход 50%, т. пл. 80—81° (из гексана); БП, т. пл. 147—148° (из гексана), и Iа, выход 15%. Спец. опытом показано, что Iб в аналогичных условиях (кипячение 24 часа) на 15% изомеризуется в Iа, который не изменяется при кипячении с $LiAlH_4$ в эфире. При окислении Iа в абс. спирте в атмосфере N_2 при 58° 2 молями желтой HgO получаются *цис*-1,2-дифенилциклопентан (VI), выход 65%, т. пл. 45,8—47°, и 1,5-дифенилпентен-1 (VII), выход 25%, выделенный в виде производного с 2,4-динитробензолсульфенилхлоридом, т. пл. 114—115°. Iб превращается в аналогичных условиях в *транс*-1,2-дифенилциклопентан, выход 59%, т. пл. 65,8—66° (из разб. сп.), VI, выход 12%, и VII, выход 14%; образование VI в последнем случае объясняется изомеризацией Iб в Iа до или в течение окисления. Рассмотрен механизм описанных превращений. К взвеси 3,88 *г-атома* Li в 1,1 *л* эфира приливают по каплям в атмосфере N_2 1,94 моля C_6H_5Br в 0,9 *л* эфира, размешивают 30 мин., добавляют (10 мин, 0°) 1,55 моля II в 0,6 *л* ксилола, кипятят 30 мин., перегоняют при 94°,остаток разбавляют 750 *мл* ксилола, кипятят 14—16 час. при 125°, добавляют 260 *мл* воды, кипятят 30 мин., органич. слой перегоняют и получают III, выход 31%, т. пл. 80—81° (из сп.); ПК, т. пл. 169—170,5° (разл.). Л. Щукина

46781. Восстановительное алкилирование вторичного азота эфирами карбоновых кислот. Новое применение алюмогидрида лития. **Сегре, Витербо, Паризи** (Alchilazioni riducentl di azoti secondari con esteri di acidi carbossilici: un nuovo uso dell'idruro di litio e alluminio. Segre Augusto, Viterbo René, Parisi Giovanni), Ann. cimica, 1957, 47, № 10, 1177—1184 (итал.)

При нагревании лактамов или вторичных циклич. аминов с эфирами карбоновых к-т и $LiAlH_4$ в эфире в результате восстановительного алкилирования исходных аминов образуются *трет*-амины. В этих условиях из пиперидона-2 (I), пирролидина (II) или пиперидина (III) и этилацетата получены N-этилпроизводные I—III с выходами 28—34%, а из I или II и бензилбензоата — N-бензилпроизводные I и II, выход 20 и 48% соответственно. Алициклич. амины и амиды к-т не алкилируются в аналогичных условиях: так N-ацетил- и N-бензоилциклогексиламины или N-метилбензамид с этилацетатом или бензилбензоатом и $LiAlH_4$ только восстанавливаются в N-этил- и N-бензил-циклогексиламины и N-метилбензиламин; циклогексил- и N-этилциклогексиламины остаются при аналогичных р-циях неизмененными; при замене этилацетата ацетоном или ацетальдегидом также не наблюдается алкилирования II. Метод применен к получению δ-коницеина (IV) из 6-(β-карбометоксиэтил)-пиперидона-2 (V). 25,2 *г* циклопентанона, 21,3 *г* II и 0,2 *л* C_6H_6 кипятят 2 часа, отделяя образующуюся воду, отгоняют р-ритель и исходные в-ва, приливают 0,2 *л* C_6H_6, добавляют по каплям 17,5 *г* акрилонитрила, кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, остаток кипятят 2 часа с 0,2 *л* CH_3OH и 20 *мл* воды, р-р упаривают досуха и извлекают эфиром β-(циклопентанон-2-ил)-пропионитрил (VI), выход 58,3%, т. кип. 142°/12 *мм*, $n^{17}D$ 1,4658; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 164°. Гидролизуют VI кипящим водно-метанольным р-ром HCl и выделяют метиловый эфир β-(циклопентанон-2-ил)-пропионовой к-ты (VII), выход 88%, т. кип. 120°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4585; ДНФГ, т. пл. 83° 3,3 *г* VII растворяют при 3° в 15 *мл* $CHCl_3$, содержащего 87 *мг* NH_3, постепенно при т-ре < 10° добавляют 2,5 *мл* конц. H_2SO_4, смесь оставляют на 2 часа при 3—7°, подщелачивают насыщ. р-ром $NaHCO_3$, продукт извлекают $CHCl_3$, хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают смесью эфира с CH_3OH V, выход 0,82 *г*, т. кип. 130°/0,01 *мл*. Смесь 4 *г* V и 5 *г* $LiAlH_4$ в эфире кипятят 2 часа и выделяют как обычно IV, выход 0,447 *г*, т. кип. 50°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4692; пикрат, т. пл. 226—227°, и γ-(2-пиперидино)-пропанол, выход 1,047 *г*, т. кип. 137—140°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,485. Д. Витковский

46782. 3-оксипиколиновый альдегид. **Эльминг** (3-hydroxypicolinaldehyde. Elming Niels), Acta chem. scand., 1957, 11, № 9, 1496—1498 (англ.)

3-оксипиколиновый альдегид (I) синтезирован по видоизмененному методу Гинсберга (РЖХим, 1957, 63526). 10 ммолей 2-ацетоксиметил-3-ацетоксипиридина

на (II) и 40 *мл* 1 н. спирт. КОН кипятят 2 часа, прибавляют 15 *мл* воды, удаляют спирт и из остатка путем непрерывной (12 час.) экстракции эфиром выделяют 2-оксиметил-3-оксипиридин (**III**), выход 81%, т. пл. 137—139° (испр.; после возгонки при 110—125°/0,05 *мм*). При гидролизе **II** кипячением с конц. HCl выход III 73%. Хлоргидрат (ХГ) **III**, т-ра плавления нерезкая, в-во темнеет при 209—211° (из сп.-эф.). К 64 ммоля III в 32 *мл* CH_3OH и 60 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,1 моля C_6H_5COOH в 180 *мл* $CHCl_3$, через ~12 час. упаривают в вакууме и отфильтровывают N-окись III (IV), выход 67%, т. пл. 175—177° (из CH_3OH). 6,3 *г* IV кипятят 30 мин. с 63 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и перегоняют; фракцию с т. кип. 140—145°/0,1 *мм* кристаллизуют из эфира и получают триацетат **I** (**V**), выход 50%, т. пл. 79—81° (испр.). 1,34 *г* **V** кипятят ~12 час. с 25 *мл* воды и получают **I**, выход 68%, т. пл. 81—82° (после возгонки при 40—50°/0,05 *мм*); ХГ, т. пл. 218—221°; оксим, т. пл. 173—174° (после возгонки при 120°/0,05 *мм*); ХГ 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 305—310° (разл.). 2,5 ммоля **V** кипятят 1,5 часа с 30 *мл* 0,5 н. спирт. КОН и получают диэтилацеталь I, выход 57%, т. пл. 82—83° (после возгонки при 75°/0,05 *мм*). Действием CH_3ONa (из 0,24 *г* Na и 5 *мл* CH_3OH) на 5 ммолей **V** в 10 *мл* CH_3OH (~20°, 30 мин.) синтезируют диметилацеталь **I**, выход 36%, т. пл. 104—105° (после возгонки при 90°/0,1 *мм*). Г. Браз

46783. **Взаимодействие магнийбромаллила с пиперидилацетоном, морфолилацетоном, *n*-аминоацетофеноном и 1,2,6-трифенилпиперидоном-4. Лысенко Ф. У.**, Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 6, 745—747

Эфирный р-р 11 *г* пиперидилацетона приливают при охлаждении за 1 час к р-ру эквимолярного кол-ва $CH_2{=}CHCH_2MgBr$ (I), разлагают через ~18 час. и получают 5-(N-пиперидил)-4-метилпентен-1-ол-4 (**II**), выход 87%, т. кип. 113°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, d_4^{20} 0,9004; пикрат, т. пл. 117°; хлоргидрат *n*-нитробензоильного производного (НБП), т. пл. 126°. 4,3 *г* морфолина и 2,3 *г* хлорацетона нагревают 2 часа в эфирном р-ре и фильтрат фракционируют. Выход N-морфолинилацетона (III) 89%, т. кип. 111°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4300, d_4^{22} 0,9470. Из III и I аналогично **II** синтезируют 5-(N-морфолинил)-4-метилпентен-1-ол-4, выход 88%, т. кип. 159°, $n^{20}D$ 1,4690, d_4^{20} 0,9780; хлоргидрат НБП, т. пл. 139—140°. Из 3 *г n*-аминоацетофенона и I получают 4-(*n*-аминофенил)-пентен-1-ол-4, выход 79,4%, т. кип. 72°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,6021, d_4^{20}0,8572; *бис*-НБП, т. пл. 224°. Из 4,4 *г* 1,2,6-трифенилпиперидона-4 в эфирно-бензольном р-ре действием полуторного кол-ва I синтезируют 1,2,6-трифенил-4-аллилпиперидол-4 (**IV**). Из бензольного р-ра **IV** при стоянии выделяется стереоизомер (IVa) с т. пл. 85°; хлоргидрат, т. пл. 124°; хлоргидрат НБП, т. пл. 198°. Бензольный фильтрат от **IVa** насыщают безводн. HCl и получают хлоргидрат второго стереоизомера **IV**, т. пл. 184—185° (из абс. сп.); основание, т. пл. 80° (из абс. сп.). Г. Браз

46784. **N-окиси и родственные соединения. Часть VI. Некоторые производные 1-окиси 2-аминопиридина. Катрицкий** (Noxides and related compounds. Part VI. Some derivatives of 2-aminopyridine. 1-oxide. Katritzky A. R.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4385—4387 (англ.)

Приведены детали препаративного получения хлоргидратов 1-окиси 2-аминопиридинов (I). Пиридино-(1′,2′-2,3)-1-окса-2,4-диазолон-5 строения $\overline{RNCR{=}NCOO}$ (RR=—CH=CHCH=CH—) (**II**) в отличие от бензоксазолона не показал антигрибных свойств. Доказано, что замещ. гидразид пиколиновой к-ты $2\text{-}C_2H_5CONH\text{-}NHCOC_5H_4N$ (III) пиролизуется с образованием N,N′-дипиколиноилгидразина (**IV**). К 13,5 *г* 2-амино-5-метилпиридина в 60 *мл* пиридина постепенно при охлаждении прибавляют 14 *мл* $ClCOOC_2H_5$, через 12 час. добавляют воду и отделяют 2-карбэтоксиамино-5-метилпиридин (**V**), выход 67%, т. пл. 144,5—145,5° (из сп.). Аналогично получены: 2-карбэтоксиамино-4,6-диметилпиридин (**VI**), выход 84%, т. пл. 62—64° (из водн. сп.); 2,6-ди-(карбэтоксиамино)-пиридин (**VII**), выход 32%, т. пл. 132—133° (из сп.), и 2-карбэтоксиаминохинолин (**VIII**), выход 65%, т. пл. 98—100° (из сп.). 14,9 *г* **V**, 32 *мл* CH_3COOH и 13 *мл* 30%-ной H_2O_2 нагревают (70°, 18 час.), выпаривают при 100°/15 *мм*, остаток кипятят 18 час. с 20 *мл* конц. HCl и упариванием выделяют 5-метил-I, выход 45%, т. пл. 195—198°. Аналогично получены 4,6-диметил-I, выход 65%, т. пл. 230—231° (разл.; из сп.); 6-метил-I, выход 67%, 212—214° (из сп.), и хлоргидрат 1-окиси 2-аминохинолина, выход 56%, т. пл. 255—257° (разл.; из сп.). **V**—**VIII** окисляют CH_3COOH (см. РЖХим, 1957, 19238) в соответствующие 1-окиси [перечисляется в-во, выход окиси в %, т. пл. в °С (из этилацетата)]: **V**, 83, 90—93; **VI**, 86, 111—112; **VII**, 74, 114—116; **VIII**, 91, 102—104. При окислении неочищ. **V** побочно образуется 1,1′-диокись N,N′-ди-(5-метилпиридил-2)-мочевина, выход 7%, т. пл. 248—250° (разл.; из CH_3COOH). Нагревание 1-окисей **V**, **VI** и **VIII** (см. ссылку выше) приводит к 5′-метил-**II**, т. пл. 197—198° (из сп.); 4′,6′-диметил-**II**, т. пл. 167—168° (из сп.) и хинолино-(1′,2′-2,3)-1окса-2,4-диазолон-5, т. пл. 176—177° (из сп.). К 1,37 *г* пиколиноилгидразина (**IX**) в 3 *мл* пиридина прибавляют (10 мин.) 1,2 *г* $ClCOOC_2H_5$, через 4 часа водой выделяют **III**, выход 72%, т. пл. 126—127,5° (из сп.), который при нагревании (230—300°, 15 мин. и 300°, 10 мин.) дает **IV**, выход 52%, т. пл. 220—223° (из сп.). Из 0,68 *г* **IX**, в 2 *мл* CH_3COOH + 10 *г* льда и 0,25 *г* KNO_2 в 2 *мл* воды (через 10 мин. добавляют 2 *мл* 30%-ного K_2CO_3, получают **IV**, выход 56%. Часть V см. РЖХим, 1958, 43182 Б. Дубинин

46785. **N-окиси и родственные соединения. Часть VII. Окисление надкислотами некоторых сопряженных пиридиновых соединений. Катрицкий Монро** (N-oxides and related compounds. Part VII. Per-acid oxidation of some conjugated pyridines. Katritzky A. R., Monro A. M.), J. Chem. Soc., 1958, Jan. 150—153 (англ.)

При окислении надуксусной к-той (I) β-(пиридил-3)-(II) и β-(пиридил-4)-(**III**) -акриловых к-т, их этиловых эфиров (**IV**, **V**) или амидов (**VI**, **VII**), а также 2-стирил-(**VIII**) и 4-стирил-(**IX**)-пиридинов, пиридинуксусной-3 к-ты (**X**) или оксима (**XI**) и семикарбазона (**XII**) пиридин-2-альдегида (**XIII**) получаются соответствующие N-окиси (**IIa**—**XIIa**). Строение **IIa**—**VIIa** подтверждено данными ИК- и УФ-спектров; строение **VIIIa** и **IXa** — синтезом из N-окисей 2- и 4-пиколинов и C_6H_5CHO. При конденсации **X** с C_6H_5CHO в содержащем пиперидин пиридине (2 дня, 115°) получена β-фенил-α-(пиридил-3)-акриловая к-та, выход 40%, т. пл. 234—235° (из сп.); при конденсации **XIII** и $C_6H_5CH_2CN$ в водно-спирт. р-ре NaOH получен α-фенил-β-(пиридил-2)-акрилонитрил, выход 74%, т. пл. 63—66°, не окисляющийся **I** также, как и O-бензоильное производное (О-БП) циангидрина **XIII**, т. пл. 102 (из сп.). При попытке получения циангидрина хинолин-2-альдегида выделен 1-циано-1,2-ди-(хинолил-2)-этандиол-1,2, выход 62%, т. пл. 133° (разл.; из бзл.). О-БП **XI**, т. пл. 112,5° (из сп.) окисляется **I** в C_6H_5COOH и пиридоин, выход 40%, т. пл. 152°. Азин [т. пл. 125,5—127° (из петр. эф.)] и гидразон [т. пл. 121—122° (из бзл.)]-4-ацетилпиридина не окисляются **I**. Гидразиды 3- и 4-пиридинкарбоновых к-т при действии **I** превращаются в к-ты, но N′-бензолсульфонилгидразиды 2-, 3- и 4-пиридинкарбоновых к-т дают с 40—48%-ными выходами N-окиси, т. пл. 209—212° (разл.; из CH_3COOH), 222—224° (разл.; из воды) и 238—239° (разл.; из воды) соответ-

ственно. N-бензилизоникотинамид [т. пл. 90—92°; метотолуол-*п*-сульфонат (МТС), т. пл. 194,5—196,5° (из сп.)] и β-(пиридил-4)-пропионамид также окисляются I в N-окиси, т. пл. 184° (из сп.) и 227° (из сп.). Синтезирован N-2-(индолил-3)-этилизоникотинамид, т. пл. 165,5—167° (из бзл.-сп.); МТС, т. пл. 174—175,5° [из сп.-этилацетата (XIV)]. 0,01 моля **II—XII**, 1,47 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 6 *мл* CH_3COOH нагревают 18 час. при 70°, перегоняют при 100°/15 *мм*, остаток обрабатывают $CHCl_3$ и K_2CO_3 и получают (указаны в-во, выход в % и т. пл. в °C): **IIa**, 95, 273—274 (разл.; из CH_3COOH); **IIIa**, 50, 237—240 (разл.; из $C_5H_{11}OH$), гемиацетат, т. пл. 237—240° (разл.; из CH_3COOH); **IVa**, 96, 99—101 (из XIV); **Va**, 51, 145 (из бзл.-петр. эф.); **VIa**, 50, 235 (разл.; из воды); **VIIa**, 18, 246 (разл.; из воды); **VIIIa**, 40, 162 (из бзл.); **IXa**, 28, 169 (из $CH_3COC_2H_5$); **Xa**, 67, 142—144 (разл.; из сп.-XIV); **XIa**, 62, 222 (разл.; из сп.); **XIIa**, 65, 233 (разл.; из CH_3COOH-XIV). **XIa** и **XIIa** дают N-окиси 2,4-динитрофенилгидразона **XIII**, т. пл. 285—290° (разл.). Из неочищ. **XIIa** может быть извлечен $CHCl_3$ *цис*-изомер, выход 3%, т. пл. 158° (из сп.).
Л. Щукина

46786. Каталитический синтез пиридиновых оснований в паровой фазе. IX. Новый синтез 2-этил-3-метилпиридина и 2-пропил-3-этилпиридина. Исигуро, Морита, Икусима (Ishiguro Takeo, Morita Yoshio, Ikushima Kazuo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 6, 660—664 (японск.; рез. англ.)

При проведении р-ции в газовой фазе при 375—400° из аллилового спирта (I), диэтилкетона (**II** и NH_3, применяя в качестве катализатора $Cd_3(PO_4)_2$, получают 2-этил-3-метилпиридин (**III**), т. кип. 176°, 69,5°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,5024; пикрат, т. пл. 139—140°; хлораурат, т. пл. 113—115°; хлорплатинат, т. пл. 201—202° (разл.). При мол. соотношении **I** и **II** = 1 : 1 выход **III** 25%, при соотношении 1,5 : 1 выход **II** 30%. Аналогично из **I**, дипропилкетона и NH_3 получают 2-пропил-3-этилпиридин (**IV**), т. кип. 93—94°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4975; пикрат, т. пл. 120—121,5°; хлорплатинат, т. пл. 197° (разл.). Показано, что вместо $Cd_3(PO_4)_2$ в качестве катализатора может быть применен $Co_3(PO_4)_2$. **III** и **IV** были также получены присоединением CH_3J и C_2H_5J к Li-производным 2,3-лутидина и 2-метил-3-этилпиридина соответственно. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 26829.
Т. Краснова

46787. Бигуанидопроизводные γ-пиридонов. Нилакантан (Biguanide derivatives of γ-pyridones. Neelakantan L.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1584—1586 (англ.)

В поисках антималярийных средств из замещ. бигуанидов (I) и хелидоновой к-ты (II), γ-пирона (III) или 2,6-дифенил-III (IV) синтезированы замещ. γ-пиридоны (V, VI или VII). 0,5 *г* **II** и 2 *г* 1-фенил-**I** кипятят 6 час. в 50 *мл* спирта; по охлаждении выделяется **V** [R′ = C(=NH)NHC(=NH)NHC$_6$H$_5$, остаток C(=NH)NHC(=NH)NH в дальнейшем A], выход 70%, т. пл. 240° (из воды). Аналогично синтезированы **V** (указано значение R′, выход в % и т. пл. в °C): A—C_6H_4Cl-*п*, 65, 248 (разл.); A—$C_6H_4CH_3$-*п*, 60, 244 (разл.); A—$C_6H_4OCH_3$-*п*, 55, 236 (разл.); A—$C_6H_4NO_2$-*п*, 75, 230 (разл.); A—$CH(CH_3)_2$, 75, 190 (разл.). Аналогично из 2 молей **I** и 1 моля **III** (кипячение в спирте 8 час.) синтезированы **VI** (указано значение R′, выход в %, т. пл. основания и хлоргидрата в °C): A—C_6H_5, 75, 128, 240; A—C_6H_4Cl-*п*, 60, 120, 230; A—$C_6H_4CH_3$-*п*, 60, 115, 234; A—$C_6H_4OCH_3$-*п*, 65, 158, 234; A—$C_6H_4NO_2$-*п*, 75, 124, 242. Аналогично **VI** из эквимолярных кол-в **IV** и **I** синтезированы **VII** [указано значение R′, выход в % и т. пл. в °C (из воды)]: A—C_6H_5, 70, 170; A—C_6H_4Cl-*п*, 75, 154; A—$C_6H_4CH_3$-*п*, 70, 168; A—C_6H_4-OCH_3-*п*, 75, 168; A—$C_6H_4NO_2$-*п*, 72, 140; A—C_3H_7, 75, 142. К насыщ. водн. р-ру 12,5 *г* **IV** прибавляют водн. р-р $H_2NC(SCH_3)=NH$, нагревают 6 час. на водяной бане и затем 4 часа на голом огне; получают **VII** [R′ = C(=NH)SCH$_3$] (**VIIa**), выход 95%, т. пл. 192° (из воды). Из **VIIa** конденсацией с NH_3, $(CH_3)_2NH$,

V X = NR′, R = CONHR′
VI X = NR′, R = H
VII X = O, R = C_6H_5

$(C_2H_5)_2NH$, гуанидином и $C_6H_5CH_2NH_2$ получены следующие **VII** (обозначения те же, что выше): C(=NH)NH$_2$, 80, 210; C(=NH)N(CH$_3$)$_2$, 70, 240; C(=NH)N(C$_2$H$_5$)$_2$, 65, 182; A—H, 65, 184; C(=NH)NH-CH$_2$C$_6$H$_5$, 75, 130. Ни одно из синтезированных соединений не проявило значительной активности в эксперименте на цыплятах, зараженных *P. gallinaceum*.
Г. Браз

46788. Действие диазометана на 3-циан-6-метил-2-пиридонкарбоновую-4 кислоту и ее этиловый эфир. Музанте, Фатутта (Azione del diazometano sull'acido 3-cian-6-metil-2-piridon-4-carbossilico e sul suo estere etilico. Musante Carlo, Fatutta Silvana), Ann. chimica, 1957, **47**, № 4, 385—393 (итал.)

При р-ции этилового эфира (I) 3-циан-6-метилпиридон-2-карбоновой-4 к-ты (**II**) с избытком эфирного р-ра CH_2N_2 образуются этиловый эфир (**III**) [т. пл. 134° (из сп.)] N-метил-3-циан-6-метилпиридон-2-карбоновой-4 (**IV**) и этиловый эфир [т. пл. 70° (из сп.)] 2-метокси-3-циан-6-метилизоникотиновой (**V** к-та) к-т; из **II** в аналогичных условиях получаются метиловые эфиры **IV** (**VI**), т. пл. 174° (из сп.), и **V**, т. пл. 114° (из сп.). **VI**, которому ранее приписывалось строение **III** (см. Basdhan J. C. J. Chem. Soc., 1929, **131**, 2223), образуется также при метилировании **I** CH_3J в метанольном р-ре CH_3ONa. Строение **III** и **VI** подтверждено синтезом из $CH_2(CN)CONHCH_3$ и этилового (**VII**) или метилового эфиров ацетилпировиноградной к-ты в спирте в присутствии $NH(C_2H_5)$. При кипячении **I** или **II** с разб. HCl образуется 6-метилпиридон-2-карбоновая-4 (**VIII**) к-та, метилирующая эфирным р-ром CH_2N_2 в эфир (**IX**), т. пл. 224—225° (из сп.). Нагреванием (10 мин.) спирт. р-ра **I** с $N_2H_4H_2O$ синтезирован 6-метил-2-пиридон-(3,4 : 4′,5′)-6-кетотетрагидропиридазинкетимин-3′ (не плавится до 330°); **IX** при аналогичной р-ции дает гидразид **VIII**, т. пл. 280° (из сп.). **I**, т. пл. 213° (из воды, гидрат), получен конденсацией Na-производного **VII** с $CH_2(CN)CONH_2$ в C_6H_6 в присутствии Na, или в спирте в присутствии $NH(C_2H_5)_2$, причем в каждом случае из маточного р-ра может быть выделена **II** (не плавится до 330°).
Д. Витковский

46789. О расщеплении 1,2,6-триметил-3,5-дикарбэтокси-1,2-дигидропиридинов кислотами, а также о продукте метилирования диэтилового эфира *п*-дигидро-2,6-лутидин-3,5-дикарбоновой кислоты. Брок, Каррер (Uber die Autspaltung des 1.2.6-Trimethyl-3.5-dicarbäthoxy-1.2-dihydropyridins durch Säure sowie über Methylierungsprodukte des *p*-Dihydro-2.6-lutidin-3.5-dicarbonsäure-diäthylesters. Brook Peter Richard, Karrer Paul), Liebigs Ann. Chem., 1957, 605, № 1—3, 1—8 (нем.)

При действии разб. HCl (pH 1—3) на 1,2,6-триметил-3,5-дикарбэтокси-1,2-дигидропиридин (I) образуется диэтиловый эфир (ДЭ) метилен-*бис*-ацетоуксусной к-ты, который может быть выделен в виде его ди-(2,4-динитрофенилгидразона) (**II**). Метилирование ДЭ 1,4-дигидро-2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 к-ты (**III**) через его Li-производное сопровождается изомеризацией и дегидрированием **III**, причем получается ДЭ N-метил-1,2-дигидро-2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 (**IV**) и 2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 (**V**) к-т. Обсужден ионный ме-

ханизм образования II. 8,7 *г* V и 6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ нагревают 6 час. при 60°, смесь извлекают эфиром, остаток растворяют в 5 *мл* воды, приливают насыщ. р-р $NaClO_4$ и отделяют метоперхлорат V (Va), выход 5,22 *г*, т. пл. 107,5° (из сп.). К 10 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, содержащего 0,5 *г* твердого $NaHCO_3$, добавляют 1 *г* Va и 3,5 *г* $Na_2S_2O_4$, встряхивают 45 мин. и получают I, выход 0,56 *г*, т. пл. 86—87° (из сп.). К р-ру 0,23 *г* I в 10 *мл* спирта приливают 514 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в смеси 35 *мл* спирта и 2 *мл* конц. HCl, через 15 час. отделяют осадок, растворяют его в $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают смесью $C_6H_6/CHCl_3$ II, выход 475 *мг*, т. пл. 173—176° (из сп.-хлф.). К р-ру 1 *г* III в 0,1 *л* диоксана последовательно приливают 3,4 *мл* эфирного р-ра C_6H_5Li и 4 *мл* CH_3J, нагревают 2 часа при 45—50°, оставляют на 12 час., добавляют твердую CO_2 до pH 8,5—9, отгоняют диоксан, остаток растворяют в 10 *мл* воды и извлекают $CHCl_3$ V, выход 220 *мг*, т. пл. 177—178°; маточный р-р хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 IV, т. пл. 85—87° (из сп.). Д. Витковский

46790. 4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-дипиридил. Линнелл (4,4',6,6'-tetramethyl-2,2'-bipyridine. Linnell Robert H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1691—1692 (англ.)

К 240 *мл* 2,4-диметилпиридина прибавляют при 140° 1,5 *г* Na. При этом р-р меняет окраску, под конец до темно-синей. Выдерживают 4 часа при 140°, продувают воздух до перехода краски в грязно-бурую и фракционируют. Из фракции 150°/4—5 *мм* выделяют 4,4',6,6'-тетраметил-2,2'-дипиридил (I), выход 5 *г*, т. пл. 144—145° (из лигр., из ацетона и затем из C_6H_{14}); монопикрат, т. пл. ~220° (нерезко, от 200° начинается разложение). При окислении I $KMnO_4$ получена к-та с нерезкой т. пл. ~230° (разл.; из воды), очевидно, 2,4,6-пиридинтрикарбоновая к-та. I образует комплексное соединение с Cu^{1+} (λ(макс.) 450 *мм*, ε 6800). Г. Браз

46791. Имины ди- и поликетонов. II. Трисиндандион. Ванаг Г. Я., Дубур Г. Я. III. Бензалиндандион. Ванаг Г. Я., Станкевич Э. И., Грен Э. Я. Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2729—2733, 2733—2736

II. Действием CH_3COONH_4 на трисиндандион (I) получено соединение, которому на основании его свойств приписано строение индандион-1,3-спиро-(2:4')-2',3'(CO),6',5'(CO)-дибензоилен-3',4'-дигидропиридина (II). Вероятно, при р-ции сначала образуется моноимин I, последний (в енольной форме) в результате

VI R=H
VII R=NO_2

внутримолекулярной конденсации дает II. В щел. р-ре II окисляется по $C_{(3')}$ с удалением атома H и сдвоением молекулы, причем продукт окисления (III) выделяется из р-ра. При нагревании с Zn-пылью в лед. CH_3COOH II восстанавливается. Возможно, что при восстановлении CO-группы бензоиленовых остатков переходят в CHOH-группы. К кипящему р-ру 1 *г* I в 100 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 5 *г* CH_3COONH_4 и кипятят 3 часа. Выход II 80%, т. пл. 285°. 1,5 *г* II растворяют в 50 *мл* 0,5%-ного KOH в CH_3OH, прибавляют 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и нагревают. Через 1 час отделяют III, т. пл. 335° [разл.; из $(CH_3CO)_2O$ или из конц. HNO_3].

III. Бензальиндандион (IV) реагирует с CH_3COONH_4, образуя легко окисляющийся на воздухе и не выделенный в чистом виде 4-фенил-2,3(CO),6,5(CO)-дибензоилен-3,4-дигидропиридин (V), растворимый в щелочах с темно-зеленой окраской. По-видимому, IV при р-ции частично расщепляется на C_6H_5CHO и индандион. Последний присоединяется к IV и дает фенилди-(индандионил)-метан, который в дальнейшем, вероятно, реагирует так же, как указано выше для I. При окислении V превращается в (VI). 5 *г* IV, 20—30 *г* CH_3COONH_4 и 30 *мл* CH_3COOH кипятят 30 мин., отфильтровывают VI, к фильтрату прибавляют 3—4 *мл* 30%-ной H_2O_2 и слегка нагревают. Общий выход VI 62%, т. пл. 354—355° (из бзл. или из толуола). VI дает дисемикарбазон и монооксим, которые разлагаются, не плавясь. Диоксим VI, т. разл. 297—298°. При восстановлении VI Zn-пылью в лед. CH_3COOH CO-группы переходят в CHOH-группы, что доказано присоединением 2 молекул C_6H_5NCO. Аналогично VI из *м*-нитробензальиндандиона получают соединение (VII) с выходом 56%, т. разл. 390° (из толуола или ксилола). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39627. Г. Браз

46792. Дебромирование 5-бром-6-оксихинолина и 7-окси-8-бромхинолина HBr и фенолом. Фудзита, Китамура, Хирано (Fujita Eiichi, Kitamura Toshio, Hirano Reiko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 747—750 (японск.; рез. англ.)

Исследовано действие 10, 20 и 48%-ной HBr к-ты на 5-бром-6-окси-(I), 7-окси-8-бром-(II), 5-бром-6-амино-(III) и 6-окси-7-бром-(IV)-хинолин. Показано, что I, II и III дебромируются только в присутствии фенола (V), а IV вообще не подвергается дебромированию. 1,2 *г* I, 70 *мл* 48%-ной HBr и 0,47 *г* V кипятят 2 часа и получают 6-оксихинолин, выход 96%. Аналогично из 1,2 *г* II, 70 *мл* 20%-ной HBr и 0,47 *г* V получают 7-оксихинолин, выход 89%. Из 1,5 *г* III, 140 *мл* 20%-ной HBr и 0,6 *г* V получают 6-аминохинолин, выход 93%, т. пл. 116°. Т. Краснова

46793. Изучение синтеза 6-окси-7-бромхинолина. II. О дебромировании брома в положении 5 5,7-дибром-6-оксихинолина. Фудзита, Ваки (Fujita Ei-ichi, waki Noriko), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 750—752 (японск.; рез. англ.)

Дебромированием 5,7-дибром-6-оксихинолина (I) с помощью HBr и C_6H_5OH (II) получен 6-окси-7-бромхинолин (III). Нагреванием I с H_3PO_4, H_2SO_4 и глицерином также получают III с выходом 81%. 2,6-дибром-4-нитрофенол восстанавливают до 2,6-дибром-4-аминофенола (IV). Из IV синтезом Скраупа получают I, т. пл. 210—211°. Нагревают 2 часа 1 *г* I, 70 *мл* 48%-ной HBr и 0,3 *г* II и получают III, выход 71%, т. пл. 261—262°. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 37639. Т. Краснова

46794. Поляризация гетероциклических соединений ароматического характера. CXV. Новый способ нитрования N-окисей хинолинового ряда. Отиаи, Канэко (Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXV. Über eine neue Nitrierung des Chinolin-N-oxydes. Ochiai Eiji, Kaneko Chikara), Pharmac. Bull., 1957, **5**, № 1, 56—62 (нем.)

Показано, что при нитровании N-окиси хинолина (I) бензоилнитратом (II) в среде $CHCl_3$ или диоксана главным продуктом р-ции является N-окись 3-нитрохинолина (III). Аналогично протекает р-ция с N-окисью пиридина (IV). К р-ру 8 *г* I в 14 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (V) прибавляют по каплям смесь 14 *г* HNO_3 и 22,7 *г* V и оставляют на 2 дня при ~ 20°, получают 3,8 *г* нитропродукта (вероятно, 3,6,8-тринитро-4-оксихинолина, т. разл. 295—297° (из V); Na-производное, т. разл. > 360°. То же самое нитросоединение получено при нитровании 4-оксихинолина смесью HNO_3 и H_2SO_4 и при нитровании 3-нитро-4-оксихино-

лина ацетилнитратом. При кипячении (7 час.) 1 *г* нитросоединения с 15 *мл* $POCl_3$ (и небольшим кол-вом PCl_5) получено 0,55 *г* хлорпроизводного, т. пл. 189—191° (из бзл.). К р-ру 1 *г* I в 20 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 1,5 *мл* свежеприготовленного II, оставляют на 15 дней при ~20°, последовательно промывают водой, 5%-ным р-ром $NaHCO_3$ и водой, обрабатывают $CHCl_3$, упаривают до ~20 *мл*, прибавляют 10 *мл* CH_3OH, фильтруют через колонку с 10 *мл* амберлита JR-120 и промывают последний смесью $CHCl_3$-CH_3OH (2 : 1) до тех пор, когда фильтрат перестанет давать окрашивание с разб. р-ром NaOH; объединенный фильтрат упаривают и остаток обрабатывают эфиром, получают III, выход 1,027 *г* (неочищ.), т. пл. 191—192° (из ацетона). Строение III доказано его превращением в 3-аминохинолин при каталитич. восстановлении. К р-ру 0,15 *г* III в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 0,5 *г* PCl_3, нагревают 5 мин. на водяной бане, оставляют на 2 дня при ~20°, обрабатывают 10 *г* льда, насыщают K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$, получают 3-нитрохинолин, выход 0,13 *г*, т. пл. 127° (из CH_3OH). Действием пергидрола на р-р 7-нитрохинолина (VI) или 3-нитропиридина (VII) в CH_3COOH получены соответственно N-окись VI, т. пл. 174—176° (из ацетона), и N-окись VII (VIII), т. пл. 167—169° (из ацетона). К р-ру 0,5 *г* IV в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют 2,3 *мл* свежеприготовленного II, оставляют на 4 дня при ~20°, извлекают 10%-ной HCl, кислый р-р промывают эфиром, упаривают в вакууме, остаток подщелачивают насыщ. р-ром $NaHCO_3$ и извлекают $CHCl_3$: при хроматографировании на Al_2O_3 получают 10 *мг* VIII. Приведены УФ-спектры поглощения III и его 4-, 5-, 6-, 7- и 8-нитроизомеров. А. Травин

46795. Поляризация гетероциклических систем с ароматическими свойствами. CXVI. Замечание о нитровании 1-бензилизохинолина. Охиаи, Куниёси (Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXVI. Bemerkung zur Nitrierung des 1-Benzylisochinolins. Ochiai Eiji, Kunijoshi Ieji), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 289—291 (нем.)

Нитрат 1-бензилизохинолина при действии конц. H_2SO_4 (2,5 часа, ~20°, затем 30 мин., 35°) превращается в 1-(*n*-нитробензил)-изохинолин (I), выход 66%, т. пл. 97—97,5° (из сп.), метосульфат, т. пл. 204—206° (из сп.), окисляющийся р-ром $KMnO_4$ в *n*-$NO_2C_6H_4COOH$ и фталевую к-ту. Смесь конц. H_2SO_4 и HNO_3 (*d* 1,42) нитрует 1-бензилизохинолин (1 час, ~20°) в 1-(*n*-нитробензил)-5-нитрозохинолин (II), т. пл. 168,5° (из сп.), описанный ранее как 1-(2,4-динитробензил)-изохинолин (см. Huntress, Shaw, J. Organ. Chem., 1948, 13, 674). I и II восстановлены над скелетным Ni в спирте в 1-(*n*-аминобензил)-изохинолин, т. пл. 118—119° (из сп.), ацетат, т. пл. 156—157° (из бзл.), бисульфат ацетата, т. пл. 112—114° (из CH_3OH-ацетона), и 1-(*n*-аминобензил)-5-аминоизохинолин (III), т. пл. 199—202° (из сп.), пикрат, т. пл. 203—204° (разл.), диацетат, т. пл. 233—234° (из сп.), хлоргидрат диацетата, т. пл. 284—285°. Строение III подтверждено сравнением с образцом, полученным конденсацией *n*-аминобензилцианида и 1-хлор-5-аминоизохинолина в жидком NH_3 в присутствии NH_2K и гидролизом продукта 78%-ной H_2SO_4 при 170°. Л. Щукина

46796. Поляризация гетероциклических систем с ароматическими свойствами. CXVII. Попытки получения дигидронорапорфина. Охиаи, Куниёси (Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXVII. Synthetische Versusche des Dehydronoraporphins. Ochiai Eiji, Kuniyoshi Ieji), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 292—297 (нем.)

Описаны попытки получения дигидронорапорфина циклизацией по Пшорру 1-(2-аминобензил)-изохинолина (I) или циклизацией и последующим дегидрированием *dl*-1-(2-аминобензил)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (II). Для получения I 2-бромбензилцианид конденсирован с 1-хлоризохинолином в присутствии NH_2Na в 1-(α-циано-2-бромбензил)-изохинолин, выход 80%, т. пл. 152,5° (из CH_3OH), гидролизованный разб. H_2SO_4 (5 : 1) при 20—30° в 1-(α-карбамоил-2-бромбензил)-изохинолин, выход 93,2%, т. пл. 173—173,5° (из CH_3OH), пикрат (ПК), т. пл. 208° (разл.; из сп.), превращенный нагреванием (3 часа, 150—160°) с 78%-ной H_2SO_4 (16 час., ~20°, затем 3 часа 150—160°) в 1-(2-бромбензил)-изохинолин, выход 95%, т. пл. 84,5—85°, ПК, т. пл. 196° (разл.; из сп.), йодметилат, т. пл. 208—210° (из ацетона), хлоргидрат (ХГ), т. пл. 193—196° (из ацетона-сп.), из которого действием конц. NH_3 в присутствии Cu_2Br_2 (10 час., 180—190°) получен I, т. пл. 73° (из петр. эф.), ХГ, т. пл. 233—234° (из сп.), ПК, т. пл. 177,5—178°, и незначительное кол-во в-ва, т. пл. 238° (из сп.-бзл.), являющегося, вероятно, дибензоиндолицином. Все попытки циклизации I оказались безрезультатными, поэтому он восстановлен Na и спиртом в II, т. пл. 69—70° (из петр. эф.), ХГ, т. пл. 265—270° (из абс. сп.), ПК, т. пл. 174—174,5°, превращенный диазометодом в норапорфин (III), ХГ, т. пл. 283—284° (разл.; из сп.), ПК, т. пл. 120°, при дегидрировании которого в токе N_2 над Pd-черныю в ксилоле, содержащем анетол, получены следы в-ва (IV), т. пл. 133—134°, неустановленного строения. При окислении III $(CH_3COO)_2Hg$ в подкисленном CH_3COOH спирте получено аморфное в-во, т. пл. 222—235° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров I, ХГ III, IV, 9,10-дигидрофенантрена и *o*-толуидина. Л. Щукина

46797. Поляризация гетероциклических систем с ароматическими свойствами. CXVIII. Об N-окиси 4-оксиаминохинолина. Охиаи, Ота, Номура (Polarisation der heterozyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXVIII. Über das 4-Hydroxyaminochinolin-N-oxyd. Ochiai Eiji, Ohta Akihiro, Nomura Hiroaki), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 310—313 (нем.)

При восстановлении N-окиси 4-нитрохинолина над Pd/C в спирте получается в-во, т. пл. 210° (разл.), хлоргидрат, т. пл. 192° (разл.; из CH_3OH), пикрат, т. пл. 162° (разл.), описанное как N,N′-диокись 4,4′-гидразохинолина (см. Ochinai, Naito, J. Pharm. Soc. Japan, 1944, 64, 204), но являющееся в действительности N-окисью 4-оксиаминохинолина (I), что подтверждено синтезом I из N-окиси 4-хлорхинолина и NH_2OH в кипящем CH_3OH. Фелингова жидкость окисляет I в в-во, т. пл. 310° (разл.), состав которого соответствует N,N′-диокси 4,4′-азоксихинолина; при нагревании хлоргидрата I с $POCl_3$ образуется 2-хлор-4-аминохинолин, т. пл. 197—198° (из с.п), получающийся также при аналогичной обработке N-окиси 4-аминохинолина. Приведены кривые УФ- и ИК-спектров I. Л. Щукина

46798. Поляризация гетероциклических систем с ароматическими свойствами. CXIX. О нитровании N-окиси хинальдина бензоилнитратом. Охиаи, Танида (Polarisation der hetezyklischen Ringe mit aromatischem Charakter. CXIX. Über die Nitrierung des Chinaldin-N-oxydes mittels Benzoylnitrates. Ochiai Eiji, Tanida Hiroshi), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 4, 313—316 (нем.)

При р-ции в $CHCl_3$ (несколько часов при т-ре от —6 до —7°, затем несколько дней при ~20°) N-окиси хинальдина с небольшим избытком бензоилнитрата (I) получаются N-окись 3-нитрохинальдина (II), выход 20,6%, т. пл. 196—197,5° (из ацетона), и 2-бензоилоксиметилхинолин (III), выход 30,3%, т. пл. 51° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 112—113°; пикрат, т. пл.

170—171° (из сп.); при увеличении кол-ва I выходы II и III снижаются и получается немного в-ва, т. пл. 249—250° (разл.; из диметилформамида-сп.), для которого авторами предложено строение (IV); IV образуется также при обработке II хлороформным р-ром I. Строение II подтверждено его превращением при

действии PCl_3 в 3-нитрохинальдин, т. пл. 112—113° (из бзл.), восстановленный над Pd/C в 3-аминохинальдин, т. пл. 159—160° (из эф.-петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 164—165°, окисляющийся р-ром $KMnO_4$ в ацетилантраниловую к-ту. III гидролизован конц. HCl в C_6H_5COOH и 2-оксиметилхинолин, т. пл. 66—67,5°. Приведены кривые УФ-спектров II и IV.

Л. Щукина

46799. Изучение новых путей использования 2-ацетил-γ-бутиролактона. III. Новый способ синтеза производных хинальдина. (3). Синтез производных 4-хлор-3-(2-хлорэтил)-хинальдина. Одзава, Нагаока. IV. Изучение антибактериальной активности некоторых производных хинальдина. (1). Антибактериальная активность соединений хинальдина против *Shigella flexneri* 2a и *Salmonella typhi* H. 901W. **Одзава, Нагаока, Мацуа, Митани** (Ozawa Tatsuo, Nagaoka Satoshi, Matsui Masako, Mitani Michiyoshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 1, 85—89; 90—93 (японск.; рез. англ.)

III. В продолжение прошлой работы (см. РЖХим, 1957, 44565) с целью выяснения связи между характером заместителей в положениях 2, 3 и 4 с активностью против бацилл дизентерии (*Shigella flexneri* 2a) и тифа (*Salmonella typhi* H 901W) из 4-хлор-3-(2-хлорэтил)-хинальдина (I) и 8-окси-4-хлор-3-(2-хлорэтил)-хинальдина (II) путем нагревания с NH_3 и аминами синтезирован ряд производных 2,3-дигидро-1H-пирроло-[3,2-c]-хинолина (III), 2,5 *г* I и 15 *мл* 10%-ного спирт. NH_3 нагревают 2 часа при 100—120°, выпаривают в вакууме, остаток извлекают C_6H_6, получают 2,3-дигидро-4-метил-1H-пирроло-[3,2-c]-хинолин, выход 85%, т. пл. 265—265,5° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. > 360°. Аналогично получены (указаны заместители в III, выход в %, т. пл. в °C): 1,4-диметил, 81, 167—167,5, хлоргидрат, т. пл. 315° (испр.); 1-(2-оксиэтил)-4-метил, 78, 173—174 (из бзл.); 4-метил-1-фенил, 88, 168—168,5 (из 50%-ного сп.), хлоргидрат, т. пл. 336,5—338,5° (испр.); 4-метил-*n*-толил, 81, 140—141 (из 50%-ного сп.); 1-*n*-метоксифенил-4-метил, 73, 164,5—165,5 (из сп.); 1-*o*-хлорфенил-4-метил, 61, 200—201 (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 229—231° (испр.); 2,3-дигидро-4-метил-1-фенил-1H-бензо-[f]-пирроло-[3,2-c]-хинолин, 87, 188—189 (из сп.); 6-метокси-4-метил-1-фенил, 82, 151—151,5 (из сп.). Из II получен 6-окси-4-метил-1-фенил, 40, 150—150.5 (из сп.). 2,4 *г* I, 2,4 *г* фенола нагревают при 170—180° 2 часа, получают 3-(2-хлорэтил)-4-феноксихинальдин, выход 80%, т. пл. 71—71,5° (из лигр.), хлоргидрат, т. пл. 214—215° (из сп.), также из II получен 3-(2-хлорэтил)-8-окси-4-феноксихинальдин, выход 80%, т. пл. 83,5—84° (из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 223°. 2,5 *г* II, 1,4 *г* хлоргидрата этилового эфира аминоуксусной к-ты и 2,5 *г* фенола нагревают при 170—180° 2 часа, получают III, 6-окси-1,4-диметил-, выход 70%, т. пл. 80,5—81° (из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 217—218°, также получен III, 6-окси-1-(2-оксиэтил)-4-метил-,выход 81%, т. пл. 179—180° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 250° (из сп.).

IV. Испытана противобактериальная активность против *Shigella flexneri* 2a и *Salmonella typhi* H 901W ряда производных хинальдина, полученных из 2-ацетил-бутиролактона, производных 2,3-дигидро-4-метил-1H-пирроло-[3,2-c]-хинолина, 2,3-дигидро-4-метилфуро-[3,2-c]-хинолина и 2,3-дигидро-1H-циклопента-[b]-хинолина. Сильной противобактериальной активностью против бацилл тифоидов обладают лишь соединения с 8-OH-группой хинолинового кольца, по-видимому, основной причиной антибактериальной активности является способность к образованию внутрикомплексных циклов типа оксина. Ранее описанными методами для испытаний синтезированы [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: 2-метил-3-винил-4-хлор-8-оксихинолин, 92, 50; 2-метил-3-β-хлорэтил-4,8-дихлорхинолин, 81, 69—70; 2-метил-3-винил-4-феноксихинолин, 85, 133,5—134; 2-метил-3-хлорэтил-4-ди-β-оксиэтиламино-8-оксихинолин, 80, 197—198; 2-метил-3-винил-4,8-диоксихинолин. 88, 147—148; 2-метил-3-винил-4-фенокси-8-оксихинолин, 83, 138—139; 2-метил-3-β-хлорэтил-8-оксихинолина, 94, 99,5—100,5; 2-метил-3-винил-8-оксихинолин, 87, 91—92 (из петр. эф.); 2-стирил-3-β-хлорэтил-4-хлорхинолин, 81, 280—282; 2-стирил-3-β-хлорэтил-4-хлор-8-оксихинолин, 74, 302—304; 2,6-диметил-3-β-хлорэтил-4-хлорхинолин, 78, 127; 2-метил-3-β-хлорэтил-4,5-дихлор-8-оксихинолин, 70, 103—104; 2-метил-3-винил-4-фениламинохинолин, 75, 162—163 (из лигр.); 3-метил-3-винил-4-фениламино-8-оксихинолин, 72, 120; 2,3-дигидро-6-окси-4-метилфуро-[3,2-c]-хинолин, 75, 150—150,5, ацетат, т. пл. 353,5—354,5; 2,3-дигидро-6-окси-9-хлор-4-метилфуро-[3,2-c]-хинолин, 40, 212—213; 2,3-дигидро-4-метилфуро-[3,2-c]-7,8 (или 8,9)-бензохинолин, 35, 172—173; 9-хлор-2,3-дигидро-1H-циклопента-[b]-хинолин, 76, 233—235 (из бзл.-сп.); 5-окси-2,3-дигидро-1H-циклопента-[b]-хинолин, 85, 100—100,5 (из бзл.-петр. эф.).

Л. Яновская

46800. О синтезе хинальдина по Добнер-Миллеру. Комацу, Додзэн, Кавахара (Komatsu Koji, Dozen Yasuhiko, Kawahara Akinori), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 8, № 3, 184—189 (японск.; рез. англ.)

Синтез хинальдина (I) по Добнер-Миллеру хорошо известен, но выходы I невелики. Р-ция в обычных условиях продолжается 3—6 час., в качестве конденсирующего средства применяется $ZnCl_2$. Разработаны условия, при которых р-ция заканчивается в 5 мин., применение $C_6H_5NO_2$ и паральдегида повышает выход I с 42 до 62%. Показано, что в образующейся смеси легко идентифицируемых продуктов: N-этиланилина, тетрагидрохинальдина, I и $C_6H_5NH_2$, содержится периодичный амин неустановленного строения.

Л. Щукина

46801. Синтезы гидрированных хинолинов и изохинолинов как анальгетиков. X. Окисление алкилпиридинов. Сугимото, Кугита, Танака (Sugimoto Norio, Kugita Hiroshi, Tanaka Tadashi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 11, 1308—1310 (японск.)

Окисление 2-(I), 3-(II) и 4-$C_2H_5C_5H_4N$ (III) и их N-окисей CrO_3 приводит к соответствующим CH_3CO-C_5H_4N, выход 15—50% (убывает в порядке: II > > III > I). Смесь 15 *г* 5,6,7,8-тетрагидроизохинолина, 80 *мл* CH_3COOH и 30 *г* конц. H_2SO_4 обрабатывают при 5—10° 16 *г* CrO_3 в 9 *мл* воды и 45 *мл* CH_3COOH, через ~12 час. отгоняют CH_3COOH в вакууме, подщелачивают NaOH и извлекают эфиром, получают смесь 8-оксо-5,6,7,8-тетрагидроизохинолина (т. кип. 123—124°/4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 227—229°) и 5-оксо-5,6,7,8-тетрагидроизохинолина (т. кип. 113—115°/4 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 235—236°) в отношении 2 : 1. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 44570.

А. Гуревич

46802. Синтез производных дигидроизохинолина, обладающих местным анастетическим действием.

Беке, Сантаи (Synthese von lokalanästhetisch wirksamen Dihydroisochinolinderivaten. **Beke D., Szántay Cs.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 12, № 3—4, 283—287 (нем.; рез. русск., англ.)
См. РЖХим, 1957, 77115.

46803. Синтез некоторых 1,2-бензофенантридинов. Гопинатх, Говиндачари, Нагараджан, Висванатхан (Synthesis of some 1:2-benzophenanthridines. **Gopinath K. W., Govindachari T. R., Nagarajan K., Viswanathan N.**), J. Chem. Soc., 1957, Dec., 4760—4765 (англ.)

Синтезированы 7,2′,3′-триметокси-(I), 6,2′,3′-триметокси-(II), 7-метокси-2′,3′-метилендиокси-(III) и 6-метокси- 2′,3′-метилендиокси-(IV)-9-метил- 1,2-бензофенантридины. 1 *г* замещ. тетралона (**Va**) нагревают с 1 *г* $OHNH_2 \cdot HCl$ и 5 *мл* безводн. C_5H_5N (100°, 5 час.), выливают в воду и получают 0,9 *г* оксима **Va**, т. пл. 215—216° (из петр. эф.). 1 *г* последнего восстанавливают в 150 *мл* спирта при 60—65° постепенно прибавляемой 5%-ной амальгамой Na (150 *г*); при этом для поддержания нейтр. р-ции периодически приливают 50%-ную CH_3COOH. Полученный амин нагревают с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина (100°, 1 час); выход ацетиламина (**VIa**) 0,63 *г*, т. пл. 193—195° (из водн. сп.). 0,3 *г* **VIa** дегидрируют в 50 *мл* *n*-цимола нагреванием с 0,3 *г* 30%-ного Pd/C при 240—260°, фильтрат упаривают, бензольный р-р остатка хроматографируют на Al_2O_3 и выделяют (**VIIa**), выход 0,1 *г*, т. пл. 158—159° (из бзл.-сп.), и (**VIIIa**), выход 0,15 *г*, т. пл. 205—208°. Нагреванием 0,15 *г* **VIIIa** с 1 *мл* $POCl_3$ (100°, 2 часа) получают 0,09 *г* **I**, т. пл. 229—230° (из C_5H_5N-сп.). 20 *г* ацетовератрона, 15 *г* *м*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 75 *мл* спирта и 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH взбалтывают несколько минут, оставляют на 12 час. и выделяют 25 *г* 3′,4′-$(CH_3O)_2C_6H_3COCH{=}CHC_6H_4OCH_3$-3, т. кип. 218—220°/0,08 *мм*. Из 25 *г* последнего в 70 *мл* кипящего CH_3OH действием 12 *г* NaCN и 5 *мл* CH_3COOH в 25 *мл* воды получают 21 *г* нитрила 3′,4′-$(CH_3O)_2$-$C_6H_3COCH_2CH(CN)C_6H_4OCH_3$-3 (**IX**, **X** к-та′), т. пл. 153—154° (из ацетона). К 20 *г* **IX** в 100 *мл* лед. CH_3COOH постепенно прибавляют 20 *мл* конц. H_2SO_4 и через 15 мин. выливают на лед. Выход амида **X** (**Xa**) 14 *г*, т. пл. 129—130° (из CH_3OH). 13 *г* **Xa** кипятят 15 час. в 50 *мл* спирта с 70 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и получают 10 *г* **X**, т. пл. 153—154° (из разб. сп.). 10 *г* **X** в 40 *мл* толуола кипятят 48 час. с 53 *мл* конц. HCl, 22 *г* амальгамы Zn и 15 *мл* 5%-ной CH_3COOH, прибавляя каждые 10 час. 10 *мл* конц. HCl, выделяют из водн. слоя 8 *г* 3′,4′-$(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2CH(COOH)C_6H_4$-$OCH_3$-3 в виде масла и циклизуют кипячением с 15 *мл* $POCl_3$ (5 мин.). После хроматографирования продукта р-ции выделяют в-во с т. пл. 112—114° (из CH_3OH), и 4 *г* (**Vб**), т. пл. 143—145° (из CH_3OH). Из 2 *г* оксима **Vб** т. пл. 173—175° (из петр. эф.) аналогично **Va** получают 1,2 *г* (**VIб**), т. пл. 172—173° (из водн. сп.). 1,2 *г* **VIб** нагревают с 0,8 *г* 30%-ного Pd/C в *n*-цимоле (230—250°) и после хроматографирования выделяют 0,5 *г* (**VIIб**), т. пл. 129—130° (из CH_3OH), и 0,6 *г* смолистого (**VIIIб**). Последний циклизуют 3 *мл* $POCl_3$ и получают 0,4 *г* **II**, т. пл. 183—185° (из C_5H_5N-сп.). К р-ру CH_3MgJ (из 9,8 *г* Mg и избытка CH_3J в 200 *мл* абс. эф.) в атмосфере N_2 при 0° прибавляют за 5 мин. 38 *г* безводн. $CdCl_2$, кипятят 1 час, удаляют эфир, приливают 60 *мл* C_6H_6, отгоняют 25 *мл* C_6H_6, добавляют 240 *мл* C_6H_6, при 50° прибавляют по каплям 36 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCl$ в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и получают 32 *г* 4-$CH_3COC_6H_3O_2CH_2$-1,2, т. пл. 84—85°. 18,2 *г* последнего конденсируют с 15 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$, выход 3′,4′-$CH_2O_2C_6H_3COCH{=}CHC_6H_4OCH_3$-4 (**XI**) 28 *г*, т. пл. 142° (из CH_3OH). Из 20,5 *г* **XI**, аналогично указанному при синтезе **IX**, но в $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ (100°) получают 15 *г* нитрила 3′,4′-$CH_2O_2C_6H_3COCH_2CH(CN)$-$C_6H_4OCH_3$-4 (**XII**, **XIII** к-та), т. пл. 130° (из сп.). 18 *г* **XII** гидролизуют смесью 120 *мл* CH_3COOH и 18 *мл* конц. H_2SO_4 в амид **XIII**, выход 15 *г*, т. пл. 169° (из CH_3OH), и амид обрабатывают 200 *мл* 7%-ного р-ра NaOH и 80 *мл* спирта (6 час.), выход **XIII** 12,5 *г*, т. пл. 169° (из CH_3OH). 2,5 *г* **XIII** гидрируют в 20 *мл* CH_3-COOH, содержащей 0,5 *мл* 70%-ной $HClO_4$, над 0,5 *г* 5%-ного Pd/C (60°, 1 *ат*, 1 час) и получают 2 *г* маслянистой 3′,4′-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CH_2CH(COOH)C_6H_4OCH_3$-4 (**XIV**). Из 2 *г* **XIV** после кипячения с 5 *мл* $POCl_3$ (5 мин.) образуется (**Vв**), т. пл. 144—145° (из CH_3OH); оксим **Vв** (**XV**), выход 0,8 *г* из 1 *г* **Vв**, т. пл. 150° (из сп.); из 1 *г* **XV** действием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N при 100° получают 0,8 *г* ацетата **XV**, т. пл. 151—152° (из сп.). Из 1 *г* **XV** при восстановлении аналогично оксиму **Va** образуется 0,2 *г* (**VIв**), т. пл. 191—192° (из водн. сп.). Р-р 0,5 *г* ацетата **XV** в 5 *мл* CH_3COOH и 1,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ насыщают HCl при 0°, нагревают в трубке (90—95°, 8 час.), растворяют в воде, подщелачивают и выделяют 0,25 *г* маслянистого в-ва, которое после ацетилирования 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1 *мл* C_5H_5N (100°) дает 0,25 *г* (**VIIIв**), т. пл. 166—169°. Из 0,25 *г* **VIIIв** действием 2,5 *мл* $POCl_3$ при 100° получают 0,12 *г* **III**, т. пл. 185—186° (из C_5H_5N-сп.). Конденсацией 7,5 *г* 3-$CH_3OC_6H_5CHO$ с 9,1 *г* 1,2-$CH_2O_2C_6H_3$-$COCH_3$-4 получают 14 *г* 3′,4′-$CH_2O_2C_6H_3COCH{=}CHC_6H_4$-$OCH_3$-3, т. пл. 100° (из сп.), 10 *г* последнего в 45 *мл* $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ и 5,25 *мл* CH_3COOH при обработке 4,65 *г* KCN и 8,5 *мл* воды дают 9 *г* 3′,4-$CH_2O_2C_6H_3CO$-$CH_2CH(CN)C_6H_4OCH_3$-3 (**XVI**, **XVII** соответствующая к-та), т. пл. 76—77° (из разб. CH_3COOH). При гидро-

R¹, R², R³, R⁴, X, Y — V, VI; VII, VIII

V X + Y = O; **VI** X = H, Y = CH_3CONH; **VII** X = H; **VIII** X = CH_3CONH; **V—VIIIa** $R^1 = R^2 = R^4 = CH_3O$, $R^3 = H$; **б** $R^1 = R^2 = R^3 = CH_3O$, $R^4 = H$; **в** $R^1 + R^2 = CH_2O_2$, $R^3 = H$, $R^4 = CH_3O$; **г** $R^1 + R^2 = CH_2O_2$, $R^3 = CH_3O$, $R^4 = H$

лизе 9 *г* **XVI** образуется 8,5 *г* соответствующего амида, т. пл. 140° (из CH_3OH). Из 7,5 *г* амида аналогично **XIII** получают 6,5 *г* **XVII**, т. пл. 145° (из водн. сп.). 2 *г* **XVII** гидрируют как указано выше для **XIII** и полученную в виде масла 3′,4′-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CH_2CH(COOH)$-$C_6H_4OCH_3$-3 (1,8 *г*) действием $POCl_3$ (100°, 15 мин.) циклизуют в (**Vг**), выход после хроматографирования 0,7 *г*, т. пл. 98—99° (из сп.); оксим (0,8 *г* из 1 *г* **Vг**), т. пл. 164—165° (из сп.); ацетат оксима **Vг** (**XVIII**) (0,6 *г* из 0,8 *г* оксима), т. пл. 132—133° (из сп.). 0,4 *г* **XVIII** аналогично ацетату **XV** превращают в (**VIIIг**), выход после хроматографич. очистки 0,06 *г*, и действием 1 *мл* $POCl_3$ циклизуют в **IV**, выход 0,04 *г*, т. пл. 197—198° (из C_5H_5N-сп.). 2 *г* **Va**, 5 *мл* $HCONH_2$, 0,25 *мл* HCOOH и 0,25 *г* $(NH_4)_2SO_4$ нагревают 3 часа при 180°, прибавляя каждый час 0,25 *мл* HCOOH, и получают 0,6 *г* 1-формамидо-1,2,3-тетрагидро-6,7-диметокси-2-*n*-метоксифенилнафталина, т. пл. 199—200° (из д оксана-сп.). После дегидрирования 0,5 *г* последнего нагреванием с 30%-ным Pd/C выделен только **VIIa**, выход 0,35 *г*. Приведены кривые УФ-спектров **I**—**IV** и **VIIa**—**б**.

Г. Браз

46804. Избирательное дегалоидирование дихлоракридинов с помощью скелетного никеля. Федоров В. С., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 2, 591—595

3,9-дихлоракридин (I) и 2-метокси-6,9-дихлоракридин (II) действием H_2 в присутствии скелетного Ni и 1 *экв* щелочи превращены соответственно в 3-хлор-(III)- и 2-метокси-6-хлор-(IV)-9,10-дигидроакридины. Показана возможность избирательного восстановительного дегалоидирования с помощью скелетного

Ni-катализатора соединений с двумя атомами галоида неодинаковой подвижности. III и IV окислены соответственно до 3-хлоракридина (V) и 2-метокси-6-хлоракридина (VI). Положение хлора в V доказано переводом его в 3-хлоракридон (VII), дающий с $POCl_3$ снова I. Гидрированием (45 мин.) р-ра 1,86 *г* I в 600 *мл* CH_3OH получили 0,07 *г* 3,3'-дихлор-9,9'-биакридила (VIII), т. пл. 355—357° (из водн. пиридина); упаркой фильтрата выделили еще 0,08 *г* VIII, фильтрат разбавляли водой, выделившийся III переосаждали водой из CH_3OH и обработали 5%-ной HCl, выход 66,4%, т. пл. 117—118° (из 50%-ного CH_3OH). Аналогичной обработкой 1,3 *г* II в 350 *мл* CH_3OH получили IV, выход 41%, т. пл. 185—186° (из бзл.). Соответствующего биакридила не найдено. При дегалоидировании II с 2 *экв* KOH получили 2-метокси-9,10-дигидроакридин (IX), выход 81%, т. пл. 139,5—140,5° (из воды-CH_3OH, 1 : 15). III окисляли K_2CrO_4 в кипящей H_2SO_4 до V, выход 70%, т. пл. 132—133° (из 50%-ного CH_3OH); хлоргидрат V, т. пл. 248—249° (разл.; из разб. HCl). Из 0,8 *г* V, 0,67 *г* $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 10 *мл* лед. CH_3COOH (кипячение 4,5 часа) выделили 0,4 *г* VII, т. пл. > 360°. К суспензии 0,7 *г* IV в 22 *мл* 5%-ной HCl прибавили р-р 1,5 *г* $FeCl_3$ в 18 *мл* 5%-ной HCl, нагрели (~100°), получили хлоргидрат VI, т. пл. 251—252°, обработкой разб. NH_4OH получили VI, выход 53,6%, т. пл. 174—175° (из CH_3OH). Аналогично 0,85 *г* IX окисляют в 2-метоксиакридин, выход 0,37 *г*, т. пл. 103—104° (из CH_3OH). А. Точилкин

46805. **Нитрование хиназолина. Скофилд** (Nitration of quinazoline. Schofield K.), Chemistry and Industry, 1957, № 31, 1068 (англ.)

Предположено, что ориентация при нитровании хиназолина (I) определяется образованием в кислой среде гидратированного резонансного катиона I (см. РЖХим, 1958, 23856). Л. Щукина

46806. **Некоторые 4 (или 5)-2'-аминопропилимидазолы. Аллес, Уайзгарвер, Чапман, Томпсетт** (Some 4 (or 5)-(2'-aminopropyl) imidazoles. Alles Gordon A., Wisegarver Burnett B., Chapman N. B., Tompsett A. J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 221—223 (англ.)

Синтезированы обладающие слабой депрессорной активностью 4(5)-(2'-аминопропил)-(I) и 5(4)-метил-4(5)-(2'-аминопропил)-(II)-имидазолы. Для получения I хлорангидрид 2-фталимидомасляной к-ты (III) действием CH_2N_2 превращен в 1-хлор-4-фталимидопентанон-2 (IV), из которого конденсацией с фталимидом К (V) синтезирован 1,4-дифталимидопентанон-2 (VI), гидролизованный в 1,4-диаминопентанон (VII), дихлоргидрат (ДХГ) которого (VIIa) конденсирован с тиоцианатом К (VIII) в хлоргидрат (ХГ) 4(5)-(2'-аминопропил)-2-меркаптоимидазола (IX), окисленный $FeCl_3$ в I. II синтезирован в виде ХГ (т. пл. 215—217°) из ХГ аминоаллилацетона (X) (см. Sarasin J. Helv. Chim. acta, 1923, 6, 377), способ получения которого из изон трозоаллилацетона (XI) несколько улучшен. К р-ру 0,37 моля CH_2N_2 в 0,5 *л* эфира приливают по каплям при 0° 0,125 моля III в 1 *л* эфира, оставляют на ночь при —5°, пропускают HCl (2 часа, —5°), оставляют на 12 час. при —5°, отгоняют эфир и получают IV, выход 32,3 *г*, т. пл. 105—106° (из ацетона). 0,22 моля V и 0,205 моля IV в 0,3 *л* диметилформамида нагревают 1,5 часа при 90°, фильтруют при 20°, к р-ру приливают 1 *л* $CHCl_3$ и 1,2 *л* воды, органич. слой извлекают 0,3 н. р-ром NaOH и выделяют VI, выход 64%. 0,037 моля VI и 0,5 *л* 20%-ной HCl кипятят 12 час., добавляют 350 *мл* HCl, кипятят 12 час. и выделяют VIIa, т. пл. 192—193° (из сп.-эф.), хлороплатинат VII, т. пл. 180—200° (из сп.); дипикрат, т. пл. 200—210°; дибензоильное производное, т. пл. 184—185° (из сп.). К р-ру неочищ. VII (из 0,037 моля VI) в 20 *мл* воды добавляют 0,024 моля VIII, отгоняют воду, нагревают 1 час при 100°, сушат в вакууме, остаток растворяют в кипящем CH_3OH, отгоняют р-ритель и получают IX, выход 59%. 8,4 *г* IX, 150 *мл* воды, 58,5 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 350 *мл* воды нагревают 1 час при 100°, приливают 110 *мл* 20%-ного р-ра соды, затем 16,5 *г* пикриновой к-ты в 450 *мл* воды и отделяют дипикрат I, выход 48%, т. пл. 202—204° (из воды), из которого выделяют I, выход 44%, т. кип. 132°/0,1 *мм*, 158°/0,2 *мм*, 182°/4 *мм*; дибромгидрат, т. пл. 272—273° (из сп.-ацетона) (в оригинале т. пл. 172—273°); оксалат, т. пл. 120—122° (из сп.-ацетона); производные с 2,4-динитрохлорбензолом, т. пл. 159,5—161° (из сп.-ацетона) (аналогичное производное имидазола, т. пл. 145,5—146,5°). 50 *г* аллилацетоуксусного эфира в холодном р-ре 36 *г* KOH в 650 *мл* воды оставляют на 24 часа, приливают конц. р-р 20 *г* $NaNO_2$, затем при 0° конц. р-р 88 *г* $NaH_2PO_3 \cdot H_2O$, добавляют при т-ре < 0° 52 *г* 96%-ной H_2SO_4 в 250 *мл* воды, размешивают, извлекают эфиром, вытяжку встряхивают с 0,1 *л* 4 н. NaOH, щел. р-р подкисляют 4 н. H_2SO_4 и извлекают эфиром XI, выход 28,4 *г*, т. пл. 76°. К р-ру $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,1 *л* 12 н. HCl постепенно добавляют 18,5 *г* XI, затем при 20—30° 34,7 *г* губчатого Sn, нагревают 15 мин. при 50°, фильтруют, р-р разбавляют до 1,4 *л*, насыщают H_2S, упаривают в вакууме и получают X, выход 51%, т. пл. 151—154° (из сп.-ацетона). Д. Витковский

46807. **Конденсация ароматических *о*-диаминов с ненасыщенными кетонами. Мушкало Л. К.** (Конденсація ароматичних *о*-діамінів з ненасиченими кетонами. Мушкало Л. К.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1957, 16, № 15, 133—145 (укр.; рез. русск.)

При конденсации *о*-фенилендиамина (I) с окисью мезитила (II) в присутствии HCl (см. Ekeley, Wells, Ber., 1905, 38, 2259) получается с 40%-ным выходом в-во, т. пл. 124—125°, являющееся 2,2,4-триметилдигидробензогепта-1,5-диазином (III), а не 2-метил-3-изопропилдигидрохиноксалином, как считали упомянутые исследователи. Строение III подтверждено встречным синтезом из I и β-бромизобутилкетона в C_6H_6 или CH_3OH, причем образуется бромгидрат (БГ) III, конденсирующийся с *п*-диметиламинобензальдегидом (IV) в пиридине или $(CH_3CO)_2O$ при 50—60° в БГ 2,2-диметил-4-(*п*-диметиламиностирил)-дигидробензогепта-1,5-диазина, выход 66%, т. пл. 222—223° (из сп.), из которого действием NH_3 выделено основание, т. пл. 122—123°. При конденсации в тех же условиях БГ III с ортомуравьиным эфиром образуется бромид *бис*-(2,2-диметилдигидробензогепта-1,5-диазинил-4)-триметинцианина, т. пл. 204° (из сп.), из которого при хроматографировании на Al_2O_3 выделено основание, т. пл. 184—185°, а при конденсации БГ III с йодидом 2-ω-ацетанилидовинил-3-метилбензтиазолила — йодид [(1-метилбензтиазолил-2)-(2,2-диметилдигидробензогепта-1,5-диазинил-4)]-триметинцианина, выход 58%, т. пл. 215° (из сп.). С β-бромпропилкетоном при ~20° I дает аналогичное III производное дигидробензогепта-1,5-диазина, выделенное в виде БГ 2-метил-4-(*п*-диметиламиностирил)-дигидробензогепта-1,5-диазина, выход 60%, т. пл. 165° (из сп.). Хлоргидрат 2,2,4,6,8(2,2,4,7,9)-пентаметилдигидробензогепта-1,5-диазина, полученный конденсацией *м*-ксилилендиамина и II и описанный ранее (см. Ekeley, Ber., 1906, 39, 1646) как производное дигидрохиноксалина, также дает с IV 2,2,6,8(2,2,7,9)-тетраметил-4-(*п*-диметиламиностирил)-дигидробензогепта-1,5-диазин, выход 34%, т. пл. 178° (из ацетона-сп.). При конденсации N-фенил-*о*-фенилендиамина с метил-β-бромизобутилкетоном в горячем C_6H_6 образуется смесь в-в, из которой после р-ции с IV и хроматографирования хлороформного р-ра продукта

на Al_2O_3 получают БГ 1-фенил-2,2-диметил-[выход 36%, т. пл. 208° (из сп.)] и бромфенилат 2,2-диметил-(т. пл. 185°)- 4- (*п*- диметиламиностирил)- дигидробензогепта-1,5-диазинов. Д. Витковский

46808. Синтез производных 1,2-диазина. Синтез производных циннолина. Сатода, Йосида, Мори (Satoda Isao, Yoshida Niro, Mori Kazuo), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 3, 81—85 (японск.)

С целью фармакологич. испытаний синтезированы амиды и гидразиды циннолилкарбоновой-4 к-ты и 4-оксициннолилкарбоновой-3 к-ты (I и II к-ты), а также сульфаниламиды 4-амино-, 3-амино- и 3-амино-4-метилциннолинов (III, IV и V амины). 1 *г* I кипятят с 1 *г* $SOCl_2$ в C_6H_6 и обрабатывают NH_4OH, получают 0,4 *г* амида I, т. пл. 222—223° (разл.; из CH_3OH). Из 1 *г* этилового эфира I получают 0,5 *г* II (NH_3 в спирте); из 1 *г* этилового эфира I при кипячении (2 часа) с гидразингидратом в 2 *мл* спирта получают 0,7 *г* гидразида I, т. пл. 176—178° (разл.; из воды). Из 1,5 *г* этилового эфира II аналогично получают 1 *г* амида II, т. пл. 347° (из разб. CH_3OH), и 1,2 *г* гидразида, т. разл. 349°. 0,7 *г* III, 10 *мл* пиридина и 1,2 *г* *п*-ацетиламинобензолсульфохлорида оставляют на 12 час., получают 0,5 *г* N^4-ацетил-N′-4-циннолинилсульфаниламида (VI), т. пл. 288—290° (разл.; из сп.). Из 4 *г* VI при 30-минутном омылении 5%-ным NaOH (100°) получают 3,2 *г* N′-4-циннолинилсульфаниламида, т. пл. 257° (разл.; из сп.). Аналогично из V получают N^4-ацетил-N′-(4-метил-3-циннолил)-сульфаниламид, т. пл. 244—245° (разл.; из 50%-ного сп.), и N′-(4-метил-3-циннолинил)-сульфаниламида, т. пл. 233° (разл.; из CH_3OH) (омыляют конц. HCl в спирте). Также получены из 0,5 *г* IV 0,25 *г* N^4-ацетил-N′-3-циннолинилсульфаниламида, т. пл. 266° (разл.; из 90%-ного CH_3OH) и N′-3-циннолинилсульфаниламид, т. пл. 215—216° (разл.; из 50%-ного CH_3OH) (омыляют конц. HCl). Сообщение III см. РЖХим, 1958, 39673. Л. Яновская

46809. Некоторые 1,4-замещенные пиперазины как противотуберкулезные средства. Желязков, Агова (Някои 1,4-заместени пиперазини като противотуберкулозни средства. Желязков Л., Агова М.), Фармация (Бълг.), 1957, 7, № 6, 17—19 (болг.)

Конденсацией соответствующих ароматич. аминов с CH_2BrCH_2Br (I) (3 часа, 100°) синтезированы бромгидраты [в скобках указаны их т. пл. в °С (из сп.)]: 1,4-дибензил-(270—272), 1,4-дипиридил-(177), 1,4-ди-(4-метилтиазолил)-(228—230) и 1,4-дифенил-(II) (278)-пиперазинов. При нагревании (2 часа, 100°) равномолекулярных кол-в бензиламина или α-аминопиридина с I в присутствии соды получены в-ва неустановленного строения, т. пл. 268° (из сп.) и 166—168° (из сп.), соответственно. Из 2-амино-4-метилтиазола в тех же условиях образуется в-во, оксалат которого обугливается, не плавясь. Только II обладает противотуберкулезной активностью. Д. Витковский

46810. Синтезы гетероциклических соединений с помощью галогензамещенных гидразонов. Производные пиразолохиназолина. Евдокимова (Sintesi eterocicliche con alogenuri idrazonici: derivati pirazolo-chinazolinici. Evdokimoff Vera), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1191—1198 (итал.)

Диазотированием *о*-$H_2NC_6H_4CHO$ (I) (получение I см. Синтезы органич. препаратов, М., Изд-во ин. лит., 1953, сб. 4, стр. 27) и действием на полученное диазосоединение (II) $CH_3COCHClCOOC_2H_5$ (III) получен *о*-$OHCC_6H_4N{=}NCHClCOOC_2H_5$ (IV). Взаимодействие IV с Na-производными $CNCH_2COOC_2H_5$ (V), $CNCH_2CONH_2$ (VI) и $CH_2(CN)_2$ (VII) приводит через стадию образования пиразолов к производным 1,2-дигидропиразоло-[1,2-a,e]-хиназолина (VIII) (R = R′ = H). К 160 *мл* 10%-ной H_2SO_4 при 2—3° добавляют 0,1 ч. вычисленного кол-ва $NaNO_2$, затем при той же т-ре медленно добавляют водно-спирт. р-р 4,4 *г* I и 2,5 *г* $NaNO_2$, перемешивают еще 0,5 часа, фильтруют и разлагают избыток HNO_2 мочевиной. К р-ру 5,4 *г* III в 25 *мл* спирта, смешанному с 17,5 *г* CH_3COONa, прибавляют при 6—7° в течение 30—40 мин. р-р II (из 4,4 *г* I), перемешивают 30 мин. при 7—8°, разбавляют водой, выделяют IV, выход 75%, т. пл. 88—89° (из сп.). К р-ру 0,01 моля V в абс. спирте медленно добавляют при охлаждении льдом р-р 0,01 моля IV в абс. спирте, через день получают VIII (R = R′ = $COOC_2H_5$), выход 61%, т. пл. 132—133° (из сп.). Аналогично из VI и IV образуется VIII (R = COOH, R′ = $CONH_2$), выход 36%, т. пл. 201—203° (из CH_3OH), а из VII и IV образуется VIII (R = $COOC_2H_5$, R′ = CN), выход 70%, т. пл. 239—241° (из сп.). VIII (R = R′ = $COOC_2H_5$) кипятят несколько минут с 10%-ным спирт. KOH, получают VIII

VIII

(R = R′ = COOH), т. пл. 250— 251° (разл.; из воды, подкисленной HCl). Последняя при декарбоксилировании (см. Uhle F. C., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 764) дает VIII (R = R′ = H), т. пл. 124—126° (из лигр.). VIII (R = COOH, R′ = $CONH_2$) кипятят 2,5 часа с 10%-ным NaOH, выделяют VIII (R = R′ = COOH). VIII (R = $COOC_2H_5$, R′ = CN) кипятят 30 мин. с избытком 10%-ного спирт. KOH, выделяют VIII (R = COOH, R′ = CN), т. пл. 273° (разл.; из воды). Последняя при кипячении (1 час) с 5%-ным NaOH дает VIII (R = R′ = COOH), а при кипячении (3 часа) с 10%-ным NaOH образует VIII (R = COOH, R′ = H или R = H, R′ = COOH), т. пл. 261—264° (разл.; из воды); эту же к-ту получают при продолжительном кипячении VIII (R = R′ = $COOC_2H_5$) с разб. HCl. Декарбоксилирование VIII (R = COOH, R′ = CN) приводит к VIII (R = H, R′ = CN), т. пл. 213—215° (разл.; возгонка в вакууме). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 61555. Ю. Берлин

46811. Изучение применения трихлориминоциануровой кислоты. I. Относительно синтеза трихлоримино-циануровой кислоты и антраниловой кислоты. Исии, Канаи, Уэда (Ishii Toichiro, Kanai Shigeru, Ueda Toshiyuki), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 5, 241—245 (японск.)

В результате хлорирования К-соли циануровой к-ты (I — к-та) получают трихлориминоциануровую к-ту (II). Из фталимида при действии II получают антраниловую к-ту (III) и регенерируют I. В оптимальных условиях в р-р 15 *г* I в 400 *г* 5%-ного KOH при 0—3° пропускают 2 часа Cl_2 со скоростью 5,2 *мл/сек.*, облучая 20 *вт*-лампой. После подкисления получают II, выход 83%, т. пл. 198—223° (93,4%-ная). В оптимальных условиях к р-ру 5 *г* фталимида в 40 *г* 25%-ного KOH, 50 *мл* воды добавляют за 1,3 часа при 5—10° 4,1 *г* II и перемешивают 30 мин. при 20° и 30 мин. при 80°. Получают III, выход 90%. Н. Швецов

46812. Действие оксазолидона-2 на некоторые первичные амины; N′-алкил-(аралкил)-N″-2-оксиэтилмочевины. Наже, Шабрие, Джудичелли, Мабилль (Action de l'oxazolidone-2 sur quelques amines primaires: N′-alcoyle ou aralcoyle N″-hydroxy-2 éthyle urées. Najer Henry, Chabrier Pierre, Giudicelli René, Mabille Philippe), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 8—9, 1069—1072 (франц.)

Оксазолидон-2 (I) реагирует в мягких условиях с бутил-(IIa), амил-(IIб), гексил-(IIв), гептил-(IIг) или

бензил-(IIд)-аминами, образуя N′-*н*-бутил-(IIIа), N′-*н*-амил-(IIIб), N′-*н*-гексил-(IIIв), N′-*н*-гептил-(IIIг) и N′-*н*-бензил-(IIIд)-N″-2-оксиэтилмочевины; с NH_4OH образуется N-2-оксиэтилмочевина, т. пл. 95° (из сп.); ароматич. амины не реагируют с I в этих условиях; в жестких условиях и при избытке амина из IIв, г получены смеси IIIв, г и N′,N″-ди-(*н*-гексил)-(IV) и N′,N″-ди-(*н*-гептил)-(V)-мочевин соответственно; $C_3H_7NH_2$ и IIа дают только N′,N″-ди-(*н*-пропил)-(VI) и N′N″-ди-(*н*-бутил)-(VII)-мочевины, а $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ — N′,N′-*бис*-(фенилэтил)-мочевину (VIII) и 1-фенилэтилимидазолон-2 (IX). Строение IIIа—д показано на примере IIIг, превращенного действием $SOCl_2$ в N′-*н*-гептил-N″-2-хлорэтилмочевину, т. пл. 82° (из сп.), синтезированную иначе взаимодействием β-хлорэтилизоцианата с IIIг в эфире. IIIд при кипячении с избытком IIд дает смесь N′,N″-дибензилмочевины, выход 15%, т. пл. 170° (из сп.) и 1-бензилимидазолидона-2, выход 13%, т. пл. 127° (из воды). 0,1 моля I и 0,1 моля IIа—д нагревают 70—90 час. при 50°, продукт растворяют в воде, р-р упаривают досуха и извлекают толуолом [указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С IIIа—д и т. пл. в °С их фенилкарбаминовых эфиров (из CCl_4)]: IIIа, 54,3, 63,5—65 (из дихлорэтана), 103; **IIIб**, 49,4, 72—73 (из бзл.), 113; **IIIв**, 24,5, 79 (из $CH_3COC_2H_5$), 109; IIIг, 35, 89—90 (из толуола), 117—118; **IIIд**, 40,6, 89 (из $CH_3COC_2H_5$), —. Смесь 0,114 моля I и 0,16 моля IIв кипятят 2 часа, приливают 0,1 *л* воды и отделяют IV, выход 33 9%, т. пл. 77° (из разб. CH_3OH); из маточного р-ра выделяют **IIIг**, **выход 29%. Аналогично** получают (указаны, в-во, выход в % и т. пл. в °С): V, 50,6, 91 (из CCl_4) и **IIIд** 40,6, 89 (из $CH_3COC_2H_5$); VI, 10,4, 105 (из воды); **VII** 26,3, 73 (из CH_3OH); **VIII**, 18, 138 (из толуола) и **IX**, 14,5, 143 (из толуола).

Д. Витковский

46813. Синтезы γ,γ′-диизоксазолов и некоторых их α,α′-дизамещенных производных. К у и л и к о, Г а у д и а н о, Р и к к а (Sintesi del γ,γ′-diisossazolo e di alcuni suoi derivati α,α′-disostituiti. Q u i l i c o A d o l f o, G a u d i a n o G i o r g i o, R i c c a A l d o), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 5, 638—647 (итал.)

Описан новый способ получения γ,γ′-диизоксазолов действием RC≡CMgX на дихлоргликсим (I); этим путем синтезированы γ,γ′-диизоксазол (II), α,α′-ди-*н*-бутил (III), α,α′-дифенил-(IV) и α,α′-ди-*п*-толил-(V)-γ,γ′-диизоксазолы, а также 2-тетрагидропирановый эфир (VI) α,α′-диоксиметил-γ,γ′-диизоксазола (VII), окисленного щел. р-ром $KMnO_4$ в γ,γ′-диизоксазолдикарбоновую-α,α′ к-ту, выход 88%, т. пл. 260° (разл.; из сп.). При р-ции I с пиридином (3 дня, 20°) образуется в-во с нечеткой т. пл. ~ 300°, являющееся, вероятно, дихлоридом дипиридилглиоксима $(C_5H_5N^+C=NOH)_2\cdot 2Cl^-$, из которого при нагревании в вакууме образуется $C_5H_5N\cdot HCl$. К охлаждаемому р-ру 1 моля HC≡CMgX в тетрагидрофуране (VIII) (РЖХим, 1958, 32357) постепенно приливают 0,25 моля I в 0,1 *л* **VIII**, размешивают 1 час при 20°, на следующий день выливают в смесь 360 *мл* воды и 40 *мл* конц. HCl, продукт извлекают эфиром, перегоняют и получают II, выход 26%, т. пл. 73—73,5°. К р-ру C_2H_5MgBr (из 5 *г* C_2H_5Br) в 25 *мл* эфира добавляют 3,9 *г* *н*-$C_4H_9C≡CH$ в 25 *мл* эфира, кипятят 1 час, приливают при охлаждении 0,25 моля I в 18 *мл* эфира и выделяют III, выход 16%, т. пл. 63—65° (из сп.). Аналогично получают IV, выход 64%, т. пл. 194—195° (из бзл.), и **V**, выход 25%, т. пл. 251—253° (из бзл.). К р-ру C_2H_5MgBr (из 10,4 *г* C_2H_5Br) в 0,1 *л* эфира приливают 14 *г* пропаргилового эфира в 0,2 *л* C_6H_6, кипятят 1 час, добавляют 3,9 *г* I в 40 *мл* эфира и получают (см. выше) VI, выход 16,6%, т. пл. 89—90° (из бзл.). Гидролизуют VI 2 н. HCl и выделяют **VII**, выход 92%, т. пл. 165—166° (из воды).

Д. Витковский

46814. О некоторых бромацетилизоксазолах и их производных. Д ж а м м а н к о (Su alcuni bromo-acetil-isossiazoli e derivati. G i a m m a n c o L o r e n z o), Gazz. chim. ital., 1957, 87, № 10, 1139—1146 (итал.)

Бромированием 5-метил- или 4,5-диметил-3-ацетилизоксазолов в эфирном р-ре получены 5-метил-(I) [т. пл. 65° (из лигр.), оксим, т. пл. 157° (из бзл.), хиноксалиновое производное (ХПР), т. пл. 105—108° (из разб. сп.)] и 4,5-диметил-(II) [оксим, т. пл. 145° (из бзл.), ХПР, т. пл. 125° (из лигр.)]-3-бромацетилизоксазолы. При действии спирт. р-ра NH_3 (4 часа, ~ 20°, затем кипячение 2 часа) I и II превращаются соответственно в 2,5-ди-(5-метил-3-изоксазолил)-(т. пл. 238—240°) и 2,5-ди-(4,5-диметил-3-изоксазолил)-(т. пл. 182—184°)-пиразины, а при кипячении с спирт. р-ром тиомочевины — в 4-(5-метил-3-изоксазолил)-2-аминотиазол, т. пл. 148—150° (из сп.); бромгидрат, т. пл. 260° (из сп.); сульфат, т. пл. 225°; пикрат, т. пл. 180° (из сп.); ацетильное производное (АП), т. пл. 235—237° (из сп.), и в 4-(4,5-диметил-3-изоксазолил)-2-аминотиазол, т. пл. 202—204° (из сп.); сульфат, т. пл. 237°; пикрат, т. пл. 218° (из сп.); АП, т. пл. 215° (из сп.). При р-ции (4 часа) I и II с дитиокарбаматом аммония (III) в спирте без охлаждения образуются 4-(5-метил-3-изоксазолил)-(IV) [т. пл. 170° (из бзл.)] и 4-(4,5-диметил-3-изоксазолил)-[т. пл. 210—213° (из сп.)]-2-меркаптотиазолы; если р-ция I и II проводится с охлаждением, кроме IV образуется ди-[4-(5-метил-3-изоксазолил)-тиазолил-2]-дисульфид, т. пл. 195—198° (из CH_3COOH), восстанавливающийся Zn и CH_3COOH в **IV**. Кипячением (4 часа) I и II с тиоацетамидом в спирте получены 4-(5-метил-3-изоксазолил)-[т. пл. 90—91° (из лигр.)] и 4-(4,5-диметил-3-изоксазолил)-[т. пл. 107—109° (из лигр.)]-2-метилтиазолы.

Д. Витковский

46815. Получение оксиаминокислот и морфолонов-2 действием окиси этилена на натриевые соли α-аминокислот. П а с к а л ь (Préparation d'hydroxyamino-acides et de morpholones-2 par action d'oxyde d'éthylène sur les sels de sodium des α-aminoacides. P a s c a l M a u r i c e), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № **16**, 1318—1320 (франц.)

Разработанный ранее метод получения морфолонов-2 и -(+)L применен к непосредственному синтезу D(—)-N,N-*бис*-(2-оксиэтил)-α-аминопропионовых (**Iа, б**) к-т. Нагреванием при 120° р-ра (±)-3-метил-4-(2-оксиэтил)-морфолона-2 (т. кип. 171—173°/5 *мм*) получена к-та (±)-$(HOCH_2CH_2)_2NCH(CH_3)COOH$, т. пл. 138—140°; перегонкой р-ра CH_2NH_2COONa и окиси этилена (II) синтезирован N-(2-оксиэтил)-морфолон-2, выход 75%, т. кип. 180—182°, гидролизованный нагреванием с водой при 120° в к-ту $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2COOH$, т. пл. 193—195° (из сп.); аналогично из (±)-3-изобутил-4-(2-оксиэтил)-морфолона-2, т. кип. 183—186°/6 *мм*, синтезированного с 85%-ным выходом из II и α-аминоизокапроновой к-ты, получена (±)-N,N-*бис*-(2-оксиэтил)-α-аминоизокапроновая к-та, т. пл. 119—121°, образующая кристаллич. комплексное соединение с Cu. Продукт р-ции при 0° II и (+)-аланина (см. РЖХим, 1957, 77134) нейтрализуют HCl, отгоняют р-ритель и извлекают спиртом **Iа**, т. пл. 153—155° (из сп.), $[\alpha]^{22}l$ +35° (*с* 11,7; вода), р-р которой нагреванием с избытком CuO превращен в комплекс 2-$[(HOCH_2CH_2)_2NCH(CH_3)$-$COO]_2Cu\cdot 3H_2O$, т. пл. 65° (из воды), образующий с 2 молями $CuCl_2$ в миним. кол-ве воды при 60° комплекс L(—)-$(HOCH_2CH_2)_2NCH(CH_3)COO\cdot CuCl$, $[\alpha]^{27}l$ —207,1° (*с* 0,367; вода). Аналогично из (—)-аланина получают **Iб**, т. пл. 153—155°, $[\alpha]^{22}l$ —35,2° (*с* 11,7; вода), (+)-$(HOCH_2CH_2)_2NCH(CH_3)COO\cdot CuCl$, $[\alpha]^{27}l$ +204,4° (*с* 0,367; вода).

Д. Витковский

46816. Действие тиогликолевой кислоты на альдофенилгидразоны и альдазины. Ф и н ц и, М а р т а н и (Azione dell' acido tioglicolico sugli aldofenilidrazoni

e sulle aldazine. Finzi Cesare, Martani Alfio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 7—8, 874—878 (итал.)

Нагреванием тиогликолевой к-ты (I) с фенилгидразонами (ФГ) ароматич. альдегидов, $RC_6H_4CH{=}NNHC_6H_4R'$, или со смесью RC_6H_4CHO и $R'C_6H_4NHNH_2$ синтезированы соответствующие производные тиазолидона (IIа—е); наличие NO_2-группы в альдегидной части ФГ не препятствует р-ции, но при $R' = NO_2$ р-ция не идет, исключение представляет только $C_6H_5CH{=}NNHC_6H_4NO_2$-*n*: аналогичные продукты (IIIа—г) получены при р-ции I с альдазинами, а из ФГ коричной к-ты (IV) и I получена S-[α-фенил-β-

$SCH_2CONXCHC_6H_4R$

II $X = NHC_6H_4R'$; **а** $R = R' = H$; **б** $R = o\text{-}NO_2$, $R' = H$; **в** $R = м\text{-}NO_2$, $R' = H$; **г** $R = n\text{-}NO_2$, $R' = H$; **д** $R = H$, $R' = n\text{-}NO_2$; **е** $R = H$, $R' = n\text{-}Br$; **III** $X = N{=}CHC_6H_4R'$; **а** $R = R' = H$; **б** $R = R' = o\text{-}NO_2$, **в** $R = R' = м\text{-}NO_2$; **г** $R = R' = n\text{-}NO_2$

(3-фениламинотиазолидон-4-ил-2)]-этилгликолевая к-та (V). К р-ру 1 моля ФГ в C_6H_6 приливают в 3 приема в течение ~6 час. 1 моль **I**, кипятят 24 часа и выделяют [везде указаны в-во и т. пл. в °С (из сп.)]: **IIа**, 164; **IIб**, 170; **IIв**, 144; **IIг**, 178; **IIд** 155; **IIе**, 109; аналогично, но применяя 3 моля I на 1 моль альдазина, получают **IIIа**, 158; **IIIб**, 160; **IIIв**, 191, и **IIIг**, 174. 0,1 моля **IV**, 0,2 моля I и 20 *мл* C_6H_6 кипятят 12 час. в присутствии нескольких капель пиперидина и выделяют **V**, выход 70%, т. пл. 170° (из бзл.). Д. Витковский

46817. Исследование ароматических N-окисей; синтетические туберкулостатические соединения. Ризалити, Лолли (Ricerche sugli N-ossidi aromatici; tubercolostatici di sintesi. Risaliti A., Lolli L.), Farmaco. Ed. scient., 1957, **12**, № 9, 705—711 (итал.; рез. англ.)

Для сопоставления противотуберкулезной активности гетероциклич. N-окисей с активностью неокисленных в-в синтезированы соединения: $R'CONHN{=}C(R)CH_3$ (I), $RCONHN{=}C(R')CH_3$ (II), $R'CONHN{=}C(R')CH_3$ (III) и $H_3CCR'{=}NNHC{=}S(NH_2)$ (**IV**) (где

V R' = γ-пиридил; **а** $R = R'' = H$; **б** $R = H$; $R'' = NO_2$; **в** $R = CH_3$, $R'' = H$; **г** $R = CH_3$, $R'' = NO_2$; **VI** $R = CH_3$, R' = N окись-γ-пиридила; **а** $R'' = H$; **б** $R'' = NO_2$.

R = γ-пиридил, R' = N-окись γ-пиридила), а также гидразоны (Vа—г) и (VIа, б). Показано, что N-окисление снижает биологич. активность исходных препаратов. К смеси 3,5 *г* 4-ацетилпиридина (**VII**) и 7 *мл* H_2O_2 постепенно добавляют при 50—60° 4,3 *г* фталевого ангидрида, оставляют на 24 часа, смешивают с водой, подщелачивают содой и извлекают $CHCl_3$ N-окись 4-ацетилпиридина (**VIII**), выход 3,05 *г*, т. пл. 134—136° (из бзл.-лигр.). К конц. р-ру 1,75 *г* 1-окиси гидразида изоникотиновой к-ты добавляют 1,4 *г* **VII**, нагревают 15 мин. при 100° и отделяют **I**, выход 2,5 *г*, т. пл. 243—244° (разл.; из сп.). Аналогично получают **II**, т. пл. 247—249° (из сп.), и **III**, т. пл. 258—259°, а из **VIII** и тиосемикарбазида в среде CH_3COOH получают **IV**, т. пл. 235° (из воды). Смесь 2,3 *г* изоникотинальдегида в 40 *мл* спирта и 3,55 *г* 2-гидразинбензотиазола в 30 *мл* CH_3COOH нагревают 3 часа при 100° и получают **Vа**, выход 4,2 *г*, т. пл. 235° (из сп.). Аналогично синтезируют (указаны в-во и т. пл. в °С): **Vб**, 306—307 (из C_5H_5N); **Vв**, 181—183 (из бзл.-лигр.); **Vг**, 269—270 (из ацетона); **VIа**, 246—247 (из сп.); **VIб**, 261—262 (из разб. CH_3COOH). Д. Витковский

46818. Изучение синтеза производных фенотиазина. I. Морисава, Тэраи, Кавахара, Итикава, Ока (Morisawa Kiyoshi, Terai Yasushi, Kawahara Shigemi, Ichikawa Kaichiro, Oka Yoshihiko), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, **29**, № 2, 48—50 (японск.)

3 *г* фенотиазина. 100 *мл* спирта, 1 *мг* 10%-ного спирт. KOH и 3 *г* 30%-ной H_2O_2 кипятят 2 часа и оставляют на 12 час., получают 5-окись фенотиазина (I), выход 75%, т. пл. 225° (разл.; из ацетона). Смесь 10,7 *г* I, 2,5 *г* амида Na и 60 *мл* тетралина нагревают 7 час. при 130—140°, вводят за час диэтиламиноэтилхлорид (из 12 *г* хлоргидрата), нагревают 3 часа, обрабатывают 200 *мл* 18%-ной HCl и выделяют 5-окись 10-(2'-диэтиламиноэтил)-фенотиазина (II), выход 64,3%, т. пл. 136—137°; хлоргидрат, т. пл. 209—212°. 6,2 *г* **II**, 4,5 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 25 *мл* конц. HCl перемешивают 6 час., нагревают 2 часа, подщелачивают 10%-ным NaOH, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 10-(2'-диэтиламиноэтил)-феназин, выход 70,6%, т. кип. 180—190°/0,3 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 180—183°. Аналогично I получена 5-окись 2-хлорфенотиазина, т. пл. 245° (разл.; из ацетона), а из нее, как описано выше, через 5-окись 10-(2'-диэтиламиноэтил)-хлорфенотиазина получают 10-(2'-диэтиламиноэтил)-хлорфенотиазин, выход 75,6%, т. кип. 196—205°/0,8 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 174—176° (из сп.) или 158—160° (из C_6H_5Cl). Л. Яновская

46819. Изучение синтеза производных фенотиазина. II. Морисава, Тэраи, Кавахара, Итикава, Ока, Хирано (Morisawa Kiyoshi, Terai Yasushi, Kawahara Shigemi, Ichikawa Kaichiro, Oka Yoshihiko, Hirano Kaneo), Якугаку кэнкю, Japan. J. Pharmacy and Chem., 1957, 29, № 2, 51—57 (японск.)

10,7 *г* 2-хлор-2'-(β-диэтиламиноэтил)-аминодисульфида (I), 40 *мл* C_6H_6, 1,4 *г* амида Na нагревают 16 час. в автоклаве при 150—170°, получают 5,1 *г* 10-(2'-диэтиламиноэтил)-фенотиазина (II), т. кип. 190—198°/0,8 *мм*. Из 8,6 *г* 2-йод-2'-(β-диэтиламиноэтил)-аминодифенилсульфида (III), 1 *г* амида Na и 45 *мл* ксилола после 10 час. кипячения получают **II**, выход 55%, т. кип. 175—185°/0,1 *мм*. Аналогично из 2-хлор-2'-(β-диэтиламиноэтил)-амино-4'-хлордифенилсульфида (**IV**) (170°, 12 час., C_6H_6, амид Na и CuO) получают 10-(2'-диэтиламиноэтил)-2-хлорфенотиазин, выход 20%. 15,8 *г* $o\text{-}NO_2C_6H_4Cl$, 59 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$ и 240 *мл* воды кипятят 8 час., добавляют еще 15,8 *г* $o\text{-}NO_2C_6H_4Cl$ и кипятят 15 час., получают 2-амино-2'-нитродифенилсульфид (V), выход 79,5%, т. пл. 79—81,5° (из сп.). Из 49,2 *г* **V** в 200 *мл* конц. HCl по Зандмейеру получают 2-хлор-2'-нитродифенилсульфид (**VI**), выход 68%, т. пл. 118—121° (из ацетона). Аналогично получают 2-бром-2'-нитродифенилсульфид, выход 63%, т. пл. 106—109°. 49,2 *г* **V** в 200 *мл* воды и 100 *мл* конц. H_2SO_4 превращают в 2-йод-2'-нитродифенилсульфид, выход 45,7%, т. пл. 93—95°. 39 *г* **VI** восстанавливают кипячением (3,5 часа) с 50 *г* порошка Fe, 5 *мл* конц. HCl, 125 *мл* воды и 50 *мл* спирта, получают 2-хлор-2'-аминодифенилсульфид (**VII**), выход 97,5%, т. пл. 68—71° (из сп.). Аналогично получают 2-бром-2'-аминодифенилдисульфид, т. кип. 176—178°/0,5 *мм*, т. пл. 76—77° (из сп.), и 2-йод-2'-аминодифенилсульфид, выход 54,6%, т. пл. 100—101° (из сп.). К смеси 12 *г* **VII**, 24 *мл* изоамилового спирта, 3,1 *г* порошка K_2CO_3, 0,5 *г* порошка Cu и 0,1 *г* порошка KJ добавляют по каплям 5 *г* диэтиламиноэтилхлорида, кипятят 8 час., получают I, выход 85%, т. кип. 205—210°/0,1 *мм*. Также получен **II**, выход 40,4%, т. кип. 187°/0,1 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 197—204°. 47 *г* 2,4-дихлорбензолсульфохлорида в 170 *г* воды восстанавливают, добавляя 78 *г* порошка Zn и затем по каплям 60 *г* конц. H_2SO_4, получают 2,4-дихлорбензолтиол (**VIII**), выход 84%, т. кип. 103—104°/10 *мм*. Смесь 15 *г* KOH, 260 *мл* спирта, 43,7 *г* **VIII** и 37 *г* **IV** кипятят 15 мин. получают 2,4-дихлор-2'-нитродифенилсульфид (**IX**), выход 94%, т. пл. 110—111° (из сп.). Из **IX** теми же р-циями приготовлены (даны в-во, выход в %,

т. кип. в °/*мм* или т. пл. в °C): 2,4-дихлор-2'-аминодифенилсульфид, 88,5, 57—58; 2,4-дихлор-2'-(β-диэтиламиноэтил)-аминодифенилсульфид, 83, 206—209/0,4; аналогично V получен 2-амино-2'-нитро-4'-хлордифенилсульфид, выход 93%, т. пл. 126—127,5° (из ацетона), а из него получены 2-хлор-2'-нитро-4'-хлордифенилсульфид, выход 50%, т. пл. 110—111°, далее 2-хлор-2'-амино-4'-хлордифенилсульфид, выход 48,5%, т. кип. 210—220°/0,1 *мм*, т. пл. 62—66°, и **IV**, выход 53,2%, т. кип. 229—235°/0,1 *мм*. Л. Яновская

46820. **Металлорганические соединения в органическом синтезе.** Ода (Oda Ryohei), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 11, 1360—1366 (японск.)

Обзор. Библ. 39 назв.

46821. **Восстановление меркурированных амидов карбоновых кислот эфирами фосфористой кислоты.** Луценко И. Ф., Тюленева В. В., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 497—499

При взаимодействии $(RCONH)_2Hg$ (**Ia—г**; здесь и далее **а** R = *изо*-C_3H_7, **б** R = CH_3, **в** R = C_2H_5, **г** R = C_6H_5) с $P(OC_4H_9)_3$ (**II**) образуются RCN (**III**), $RCONH_2$ (**IV**) и $PO(OC_4H_9)_3$ (**V**). По-видимому, р-ция происходит с промежуточным образованием $(RCONH)_2$-$P(OC_4H_9)_3$, который распадается на **IV** и RCON=$=P(OC_4H_9)_3$ (**VI**). В условиях р-ции **VI** разлагается на **III** и **V**. Медленно нагревают смесь 17,4 *г* **IIIa** и 21,6 *г* HgO до образования р-ра **Ia**, выход 95%, т. пл. 152—153°. Кипятят 5 мин. 18,6 *г* **Ia** и 12,5 *г* **II**, отгоняют **IIIa**, выход 77%, остаток после отделения Hg перегоняют в вакууме, выделяют **IVa**, выход 13%, и **V**, выход 30%. Аналогично проведены р-ции (приведены исходные I и выход в % **III**, **IV** и **V**): **Iб**, 80, 91, 48; **Iв**, 77, 62, 43; **Iг**, 54, 41, —. Ф. Величко

46822. **Борорганические соединения. III. Получение и свойства алкилдихлорборанов.** Мак-Каскер, Ашби, Маковский (Organoboron compounds. III. Preparation and properties of alkyldichloroboranes. McCusker Patrick A., Ashby Eugene C., Makowski Henry S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5182—5184 (англ.)

Реакцией $(RBO)_3$ (**I**) с BCl_3 получены алкилбордихлориды (АХ), $RBCl_2$, с выходами 50—60%. АХ воспламеняются легче, чем RBF_2, и способность к самовозгоранию увеличивается с разветвлением цепи в R, особенно легко воспламеняется циклогексилбордихлорид (**II**). АХ не диспропорционируются при т-ре ниже 170°. В комплексных соединениях АХ с эфиром связь B—O является весьма прочной, напр., *н*-C_4H_9-$BCl_2 \cdot O(C_2H_5)_2$ при перегонке распадается на C_2H_5Cl и $C_2H_5OB(C_4H_9)Cl$ (**III**) (синтез **I** см. сообщение II, РЖХим, 1958, 39697). Быстро пропускают BCl_3 в 0,5 моля $(C_2H_5BO)_3$ и через 15 мин., при продолжающемся введении BCl_3, отгоняют $C_2H_5BCl_2$, выход 65%. Аналогично получают АХ с R, содержащими от C_3 до C_6, при получении **II** и *н*-$C_6H_{13}BCl_2$ (**IV**) отгонка АХ при одновременном пропускании BCl_3 продолжается 1,5 часа; выход **IV** 50%. Получены следующие $RBCl_2$ (перечисляются R и т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, 50,8/745; *изо*-C_3H_7, 72/749; *н*-C_3H_7, 78,2/739; *трет*-C_4H_9, 88/744; *изо*-C_4H_9, 96,8/754; *втор*-C_4H_9, 99/748; *н*-C_5H_{11}, 133/747, $n^{25}D$ 1,4204, d^{25} 0,9804; *н*-C_6H_{13}; 157,2/747, $n^{25}D$ 1,4261, d^{25} 0,9705; циклогексил, 167/748, $n^{25}D$ 1,4627, d^{25} 1,081. Во время р-ции **I** с BCl_3 происходит выпадение осадка, представляющего смесь или смешанный полимер B_2O_3 и **I**; осадок растворяют в теплой воде и извлекают $RB(OH)_2$ эфиром. При действии BCl_3 на влажную неочищ. *н*-$C_6H_{13}B(OH)_2$ выделяют небольшое кол-во **IV**. При кипячении (*н*-$C_4H_9BO)_3$ с $TiCl_4$ не происходит взаимодействия. К 100 *мл* эфира прибавляют постепенно при —70° 30 *мл* *н*-$C_4H_9BCl_2$ и перегоняют, получают C_2H_5Cl и **III**, т. кип. 138—139°. П. А.

46823. **Алкенилбораны. I. Приготовление и свойства некоторых винил- и пропенилборанов.** Парсонс, Силверман, Риттер (Alkenylboranes. I. Preparation and properties of some vinyl- and propenylboranes. Parsons T. D., Silverman M. B., Ritter D. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 19, 5091—5098 (англ.)

Изучено взаимодействие $CH_2=CHNa$ (**I**) и $CH_3CH=$$=CHLi$ (**II**) с $(CH_3)_2BBr$ (**III**). Из продуктов р-ции выделены в первом случае $(CH_2=CH)_3B$ (**IV**), $(CH_2=$$=CH)_2BCH_3$ (**V**), $CH_2=CHB(CH_3)_2$ (**VI**) и $(CH_3)_3B$ (**VII**), а во втором выделены $(CH_3CH=CH)_2BCH_3$ (**VIII**) и $CH_3CH=CHB(CH_3)_2$ (**IX**). Исследовано также присоединение **II** к **VII** и взаимодействие **III** с $(C_2H_5)_2$-Zn (**X**) и с *н*-C_3H_7Li (**XI**). Образующиеся в последнем случае $(CH_3)_2BC_2H_5$ (**XII**) и $(CH_3)_2BC_3H_7$-*н* (**XIII**) быстро подвергаются симметризации. Напротив, **VI** медленно симметризуется при 20°, а **IX** и **V** не изменяются даже при 100°. **IV** и **V** образуют комплексы (1 : 1) с NH_3, **IV** не реагирует с O_2 воздуха а **V** окисляется медленно. Детально описан так называемый фрактометрич. метод разделения смесей летучих легко окисляющихся в-в. К 0,17 моля кристаллич. **I** добавлено 90 ммолей **III**. Последний был сконденсирован тремя порциями в сосуде, содержащем **I**, с помощью жидкого N_2. Каждый раз реакционную смесь нагревали до 20° и продукты р-ции удаляли в вакууме. Остаток был обработан 309 ммолями сухого HCl (газа). Продукты р-ции очищали путем фракционной конденсации в вакууме, отделяли от примесей в виде аммиакатов, снова обрабатывали HCl и подвергали фракционной конденсации. В заключение в приемнике, охлажд. до —80°, был получен **IV** (упругость паров 2,9 *мм* при —45,4°, 63,1 *мм* при 0,0°, 131 *мм* при 14,5°); в приемнике при —90° получен **V** (упругость паров 7,7 *мм* при —46,0°, 113 *мм* при 0°); при —112° сконденсирован **VI** и при —196° получен **VII**. Эфирный р-р 15,4 ммоля **II** упарен в вакууме. К остатку при —196° прибавлено 10 ммолей **III**, смесь нагрета до 0° и через 1 час продукты р-ции удалены в вакууме. В результате аналогичных операций в приемниках при —45 и —65° получен **VIII**, а при —112° **IX** (упругость паров 14,5 *мм* при —29°, 76,5 *мм* при 0°, 178 *мм* при 17,4°). Р-р 13,4 ммоля **II** в 20 *мл* эфира обрабатывали при 20° в течение 64 час. 25,6 ммоля **VII**. Из реакционной смеси удалено 12,5 ммоля исходного **VII**. Остаток, по-видимому, $[(CH_3)_3BCH=CHCH_3]Li$; при гидролизе последнего получено 1,7 ммоля $CH_3CH=$$=CH_2$ (**XIV**), 5,4 ммоля **VII**, 5,8 ммоля CH_4, 0,5 ммоля **IX** и 0,5 ммоля **VIII**. Р-ция между 11,05 ммоля **III** и 5,52 ммоля **X** проведена в вакууме (20°, 20 мин.). Фракция, сконденсированная при —80°, по данным измерений упругости паров представляет собой **XII**. Р-р 10,7 ммоля **XI** в петр. эфире упарен досуха в вакууме, над остатком сконденсировано 8,5 ммоля **III** и смесь нагрета до 20°. Фракционной конденсацией в приемнике, охлажд. до —80°, получено в-во, по данным измерения упругости паров, являющееся **XIII**. К 0,128 ммоля **V** при —196° добавлено 0,251 ммоля NH_3. Смесь нагрета до 20°, охлаждена до —80° и избыточный NH_3 удален в вакууме. С **V** прореагировало 0,129 ммоля NH_3; упругость паров аммиаката 0,6 ± ± 0,2 *мм* при 0°. Аналогично после двукратной обработки 0,219 ммоля **IV** избытком NH_3 (0,344 ммоля) в р-цию с **IV** вошло 0,217 ммоля NH_3, упругость паров аммиаката 0,17 *мм* при 0°. Смесь 0,012 ммоля **VI** и 0.028 моля **V** выдержана 5,5 дня при 20°. В смеси найдено 0,002 ммоля **VII**, 0,003 моля **V** и 0,008 моля **VI**, что отвечает 33%-ному диспропорционированию **VI**. 0,131 ммоля **IV** обработаны при 25° 3,32 ммоля воздуха. Через 2 часа фракционной конденсацией из смеси выделено 97% неизмененного **IV**. К 0,12 ммоля **V**,

охлажд. до —196° в объеме 150 *мл*, прибавлен воздух до давл. 200 *мм*. Смесь нагрета до 20° и выдержана 1,5 часа. Фрактометрич. анализом установлено наличие в смеси 0,0012 ммоля этана, 0,012 ммоля бутадиена, 0,0043 ммоля XIV и 0,036 ммоля V. В. Вавер

46824. **Использование алюминийтриалкилов для синтеза элементоорганических соединений. Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю.** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 236—238

R_3Al (Ia, б, где а R = C_2H_5, б R = *изо*-C_4H_9) реагирует с галогенидами B, Sb, Hg, Sn при 20—40° с образованием соответствующих алкильных производных. Проведены следующие р-ции (перечислены I, галогенид, р-ритель, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*, в скобках т-ра, d_4^{20}): Iб, эфират BF_3, —, (*изо*-C_4H_9)$_3$B, 60, 174—176/745, 57—58/5, 1,4188 (22,5), —; Ia, BF_3, декалин, $(C_2H_5)_3B$, —, 95—96, —, —; Iб, SbF_3, эфир, (*изо*-C_4H_9)$_3$Sb, 77, 101,5/8, 1,4955 (19,5), 1,124; Ia, $HgCl_2$, гексан, $(C_2H_5)_2Hg$, 58,6, 95—96/90, 1,5400 (22), 1,4658; Iб, $SnCl_4$, гептан, (*изо*-C_4H_9)$_4$Sn (II), 53,6, 128—129/8, 1,4751 (19,5), 1,0517 (наряду с II образуется также (*изо*-C_4H_9)$_3$SnCl, идентифицированный в виде [(*изо*-C_4H_9)$_3$Sn]$_2$O, т. кип. 197—198°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,4850, d_4^{20} 1,1547); Iб, $HgBr_2$, эфир, (*изо*-C_4H_9)$_2$Hg, 65,5, 123—123,5/65, 1,4964 (20), 1,770 (выделена также *изо*-C_4H_9HgBr, т. пл. 78°). При взаимодействии 1 моля Iб с 1 молем $AsCl_3$ в эфире получено 12 *г* *изо*-$C_4H_9AsCl_2$ (т. кип. 57—58°/8 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5108, d_4^{20} 1,4126) и 20 *г* (*изо*-C_4H_9)$_2$AsCl (т. кип. 76—77°/8 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4862, d_4^{20} 1,1265). Из Iб и PCl_3 получена сложная смесь, из которой выделен *изо*-$C_4H_9PCl_2$, т. кип. 148—149°, $n^{20}D$ 1,4818, d_4^{20} 1,1268. Ф. Величко

46825. **Новый метод синтеза таллийорганических соединений класса $ArTlX_2$. Глушкова В. П., Кочешков К. А.**, Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 233—235

В дополнение к опубликованным данным (РЖХим, 1958, 39693, 39700) описано получение $C_6H_5Tl(OCOR)_2$ (I) [R здесь и далее $CH(CH_3)_2$] по р-ции, обратной диспропорционированию между $Tl(OCOR)_3$ и $(C_6H_5)_2$-TlOCOR в $CHCl_3$. Действием 10—15%-ного NH_4OH на р-р I в CH_3OH с последующей обработкой осадка 1,5 н. HCl в CH_3OH получен $C_6H_5TlCl_2$, т. пл. 233° (разл.). Ф. Величко

46826. **Галогениды алюминия и органические соединения кремния. Борисов С. Н., Воронков М. Г., Долгов Б. Н.**, Успехи химии, 1957, 26, № 12, 1388—1433

Обзор. Библ. 246 назв.

46827. **Присоединение соединений, включающих Si—H-, связь к соединениям с двойной связью (C—C). Кумата Макото, Синна Нори**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 834—835 (японск.)

Обзор. Библ. 11 назв.

46828. **Триалкилсилоксипроизводные переходных металлов. Брэдли, Томас** (Trialkylsiloxy-derivatives of transition metals. **Bradley D. C., Thomas I. M.**), Chemistry and Industry, 1958, № 1, 17 (англ.)

Синтезированы $Ti(OSiR_3)_4$ (здесь и далее R = CH_3) (I), $Zr(OSiR_3)_4$ (II) и $Ta[OSiR_3]_5$ (III) действием R_3SiOH (IV) на соответствующие алкоголяты. 6,9 *г* IV в 100 *мл* C_6H_6 добавляют за 2,5 часа к кипящему р-ру 5,12 *г* $Ti(OC_3H_7$-*изо*$)_4$ в 70 *мл* C_6H_6, *изо*-C_3H_7OH отгоняют азеотропич. перегонкой, кипятят еще 1,25 часа, выход I колич., т. кип. 60°/0,1 *мм*. Аналогично получены II, выход 60%, т. пл. 151°, возгоняется при 140°/0,05 *мм*, и III, выход 74%, т. пл. 80°, т. кип. 84°/0,05 *мм*. Получен неустойчивый $Nb[OSi(R)_3]_5$, который при возгонке в вакууме распадается с образованием $[R_3SiO]_4NbONb[OSiR_3]_4$. I — III и их этиловые аналоги термически и гидролитически более устойчивы, чем алкоголяты Ti, Zr и Ta. II, по-видимому, полимерен. Алкоголяты Ta с третичными спиртами образуют смешанные алкоголяты, содержащие 4 третичных радикала, тогда как с $(C_2H_5)_3SiOH$ происходит полное замещение. С. Иоффе

46829. **Исследование в области синтеза кремнийорганических соединений. II. Сравнительная активность различных типов контактных масс, применяемых для синтеза метилхлорсиланов. Фихтенгольц В. С., Клебанский А. Л.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2475—2479

Критерием активности контактной массы (КМ) в синтезе метилхлорсиланов служит т-ра, при которой начинается взаимодействие CH_3Cl с Si, и содержание $(CH_3)_2SiCl_2$ (I) в продуктах р-ции. Наиболее активной является КМ, в которой Cu наиболее полно переходит в интерметаллич. соединение при хорошо развитой активной поверхности (брикетированная КМ с химически осажденной Cu, сплав Si и Cu в пылевидном состоянии). Ниже приводятся характеристики эффективности различных КМ (перечисляются КМ, начальная т-ра р-ции в °С, время контакта в секундах, использование Si в %, степень превращения в %, выход конденсата со 100 *г* КМ в *г/час*, выход на прореагировавший Si в %); порошкообразный сплав, 335, 3,5, 52, 37, 9,8, 44; брикеты из элементарных Si и Cu, 355, 34, 35, 64,5, 5,6, 36; брикеты с химически осажденной Cu, 300, 26, 49, 79, 8,8, 39; то же, 265, 23, 76,5, 64, 11,1, 43,5. Р-ция протекает с расходованием одного из компонентов КМ, изменяется состав и активность КМ и поэтому изменяется состав продуктов р-ции. Изучены качеств. и колич. состав продуктов р-ции и их изменения в ходе процесса. В ходе р-ции выход I и самого конденсата падает, а выход CH_3SiCl_3 и газообразных продуктов р-ции возрастает. Отвод тепла из зоны р-ции вследствие экзотермичности процесса благоприятствует увеличению выхода I. Такое же влияние оказывают химически активные металлич. насадки, связывающие избыточные атомы Cl. В этих условиях выход I повышается до 50% при его содержании в конденсате 50—60% и использовании Si на 70—80%. Сообщ. I см. РЖХим, 1957, 44422. Г. Моцарев

46830. **Метилирование четыреххлористого кремния. Лендьел, Секей** (A sziliciumtetraklorid metilezéséröl. **Lengyel Béla, Székely Tamás**), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 4, 427—433 (венг.)

Изучены условия р-ции $SiCl_4$ (I) с $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ (II) [эквимолярная смесь CH_3AlCl_2 + $(CH_3)_2AlCl$]. Смесь I и II (1,56—1,69 : 1) нагревали при 250° в автоклаве (в N_2, начальное давление 10—12 *ат*), после фракционирования на колонне выделены $Si(CH_3)_4$ (III), $(CH_3)_3SiCl$ (IV), I, CH_3SiCl_3 и $(CH_3)_2SiCl_2$. Головная фракция в основном содержала III, $SiHCl_3$ и азеотропную смесь I и IV (т. кип. 54,7°). Приведены данные о выходах продуктов р-ции в зависимости от соотношения I : II. Обсуждается механизм р-ции. Из приведенной диаграммы «время — конц-ия» видно, что конц-ия отдельных компонентов перед достижением равновесия проходит через максимум, что в этой точке скорость образования компонента и скорость его р-ции с каким-либо другим компонентом одинакова. С. Розенфельд

46831. **Реакция алкилгалогенсиланов с триалкилсиланами. Долгов Б. Н., Борисов С. Н., Воронков М. Г.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2692—2697

Синтезированы R_nSiH_{4-n} взаимодействием $R_nSi(X)_{4-n}$ (I) с $(C_2H_5)_3SiH$ (II) в присутствии каталитич. кол-в $AlCl_3$. При перегонке смеси 20,9 *г* $(C_2H_5)_2SiBr_2$, 19,8 II и 0,5 *г* $AlCl_3$ получены $(C_2H_5)_2SiH_2$ (здесь и далее для описанных в-в приведены выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}), 59,2 55,6, 1,3916, 0,6837, и $(C_2H_5)_3SiBr$, выход 89,4%. $(C_2H_5)_2SiJ_2$ с II не реагирует. При пер-

гонке смеси 23,5 *г* $(C_3H_7)CH_3SiCl_2$ (**Ia**), 35 *г* **II** и 0,7 *г* $AlCl_3$ выделены $(C_3H_7)CH_3SiH_2$, 61,8, 53,6, 1,3857, 0,6738, и $(C_2H_5)_3SiCl$ (**Iб**), выход 97,5%. Конверсия **Ia** 36,5%. Увеличение $AlCl_3$ до 4 мол. % приводит к повышению конверсии Ia до 80% и образованию (*изо*-C_3H_7)CH_3SiH_2, 47, 49,4, 1,3790, 0,6650, и **Iб**, выход 93,5%. Перегонкой смеси 26,6 *г* $C_4H_9SiCl_3$ (**Iв**), 48,5 *г* **II** и 1,5 *г* $AlCl_3$ получен $C_4H_9SiH_3$, 98, 54,1, 1,3912, 0,6756, и **Iб**, выход 93,9%; конверсия Iв 90%. В аналогичных условиях из *изо*-$C_4H_9SiCl_3$ и *втор*-$C_4H_9SiCl_3$ с конверсией соответственно 76,9 и 72,3% получены *изо*-$C_4H_9SiH_3$, 98,2, 49,5, 1,3890, 0,6720, и *втор*-$C_4H_9SiH_3$, 97,5, 49,3, 1,3898, 0,6738, наряду с Iб (выход 96,8 и 94,2%). **Iв** в этих условиях с $C_2H_5SiHCl_2$ не реагирует. Г. Моцарев

46832. **Синтез и дегидратация непредельных кремнийсодержащих спиртов.** **Петров А. Д., Щуковская Л. Л., Садых-Заде С. И., Егоров Ю. П.,** Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 3, 522—525

В продолжение работ по синтезу ненасыщ. Si-содержащих спиртов, не способных к β-распаду (см. РЖХим, 1958, 11367), получены $C_6H_{10}(OH)C(=CH_2)Si(C_2H_5)_3$ (I) и $C_6H_{10}(OH)C{\equiv}CSi(C_2H_5)_3$ (**II**). Смесь 15 *г* ацетиленгексанола (III) и 15 *г* $(C_2H_5)_3SiH$ нагревают в присутствии Pt/C (200—210°, 24 часа) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), выделен **I**, 95, 169,5—170,5/23, 1,4875, 0,9163. К эфирному р-ру C_2H_5MgBr (из 33 *г* C_2H_5Br) прибавляют эфирный р-р 19 *г* **III**, через 12 час. добавляют 27 *г* $(C_2H_5)_3SiBr$, нагревают 3 часа, отгоняют эфир, остаток нагревают еще 3 часа при 100—130° и разлагают водой, выделен **II**, 43, 161,5—162/22, 1,4822, 0,9195. Аналогично получены следующие в-ва: $CH_3(C_2H_5)SiHC{\equiv}CC(CH_3)_2(OH)$, 65, 82,5/18,5, 1,4510, 0,8605; $CH_3(C_3H_7)SiHC{\equiv}CC(CH_3)_2OH$, 66, 86/12, 1,4515, 0,8568; $C_6H_{10}(OH)C{\equiv}CSi(CH_3)_3$, —, 127/24, —, —, т. пл. 71,5—72,5°; $(C_6H_5)_3SiC{\equiv}CC(CH_3)_2OH$, 85, 236/5, —, —, т. пл. 117,5—118,5°. При дегидратации **I** действием $KHSO_4$ образуется $RC(=CH_2)Si(C_2H_5)_3$, где R — циклогексен-1-ил (IV) 70, 161,5, 163,5/24, 1,5028, 0,8811 (ср. РЖХим, 1954, 23442). Строение **IV** подтверждено спектрами комб. расс. Аналогично получены другие продукты дегидратации: $(C_6H_5)_3SiC{\equiv}CC(CH_3)=CH_2$, 80, 130/755, 1,4515, 0,7867; $CH_3(C_2H_5)SiHC{\equiv}CC(CH_3)=CH_2$, 95, 141,5—142/745, 1,4581, 0,7948; $CH_3(C_3H_7)SiHC{\equiv}CC(CH_3)=CH_2$, 75, 56—57,9, 1,4590, 0,8007. В смесь 15 *г* диметилацетиленилкарбинола и 12 *г* C_5H_5N добавляют 25 *г* $(C_2H_5)_3SiCl$, нагревают 1,5 часа; выделен $(CH_3)_2C[OSi(C_2H_5)_3]C{\equiv}CH$, —, 183,7—184,2/758,8, 1,4310, 0,8414. Г. Моцарев

46833. **Исследования в области алкоксисиланов. III. Изучение реакции тетраацетоксисилана со спиртами. Синтез тетраалкокси- и алкоксиацетоксисиланов.** **Долгов Б. Н., Давыдова В. П., Воронков М. Г.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 4, 921—926

$(CH_3COO)_4Si$ (I) реагирует со спиртами на холоду с образованием в зависимости от соотношения реагентов $Si(OR)_4$ (II) или $(RO)_nSi(OCOCH_3)_{4-n}$. К 54,2 *г* **I** добавляют 68,4 *г* C_4H_9OH (**III**), т-ра повышается до 60°; через 0,5 часа выделен $Si(OC_4H_9)_4$ (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): 77, 136/5, 148,8/8, 1,4131, 0,8996. Аналогично синтезированы следующие **II**: C_2H_5, 53, 166/764, 1,3836, 0,9447; C_3H_7, 80, 115/16, 1,4010, 0,9117; *изо*-C_3H_7, 77, 81—81,5/17, 1,3845, 0,8772; *изо*-C_4H_9, 73, 129,5—130/12, 1,4064, 0,8855; *втор*-C_4H_9, 83, 116,5—117,5/10, 1,4075, 0,8880; C_8H_{17}, 87, 253—255/5, 1,4385 0,8773. При > 90° р-ция становится обратимой, выход **II** падает и образуются CH_3COOR. При нагревании смеси 26,5 *г* **I** и 27,1 *г* C_3H_7OH при 95° в основном образуется $CH_3COOC_3H_7$. К 27 *г* **I** добавляют р-р 41 *г* C_6H_5OH в 50 *мл* C_6H_6, нагревают 2 часа при 100° и отгоняют в вакууме C_6H_6 и CH_3COOH, выход $Si(OC_6H_5)_4$ 81%, т. пл. 48° (из эф.). Третичные спирты реагируют с **I** трудно и заместить на (*трет*-C_4H_9O)-группу более 3 CH_3COO-групп в **I** не удается. Смесь 65 *г* **I** и 91 *г* *трет*-C_4H_9OH (**IV**) кипятят 2 часа (до 135°), после отгонки спирта и CH_3COOH выделен $(CH_3COO)Si(OC_4H_9\text{-трет})_3$ (**V**), 76—63, 96,5—97/4, 94,5—95/3, 1,4023, 0,9404. При соотношении **I** : **IV** = 1 : 3,5 (100°, 4 часа) выход **V** 76%. Аналогично (**I** : **IV** = 1 : 2 и 1 : 1) получены соответственно $(CH_3COO)_2Si(OC_4H_9\text{-}\textit{трет})_2$, 48, 102,3—102,5°/5, 1,4040, 1,0196 и $(CH_3COO)_3Si(OC_4H_9\text{-}\textit{трет})$ (**VI**), 53, 104—105/4, —, —, т. пл. 28°. При взаимодействии 41,5 *г* **VI** с 11 *г* **III** образуется $(CH_3COO)_2Si(OC_4H_9\text{-}\textit{трет})(OC_4H_9)$ (**VII**), 50, 128—130/12, 1,4055, 1,0140. **VII** получен также добавлением к 66 *г* **I** 19 *г* **IV** (выдержка 0,5 часа) и затем 19 *г* **III** (70°, выдержка 2 часа), выход 70%. Аналогично из **I** и **III** получен $(CH_3COO)_2Si(OC_4H_9)_2$, 92, 144—146/13, 1,4099, 1,0223. *Втор*-$C_8H_{17}OH$, подобно **IV**, дает с **I** только $(CH_3COO)Si(OC_8H_{17}\text{-}\textit{втор})_3$, 85, 198,7—199,7/3, 1,4291, 0,9064. При взаимодействии 43 *г* **I** с 21 *г* CH_3OH выделить из продуктов р-ции $Si(OCH_3)_4$ не удается. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 39707. Г. Моцарев

46834. **Новые галогенсодержащие алюминийкремнеорганические соединения типа $R_3SiOAlX_2$.** **Орлов Н. Ф.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 5, 1033—1035

Описан синтез $RR'_2SiOAlX_2$ (**Ia—г**; здесь и далее **а** $R = R' = CH_3$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$; **в** $R = CH_3$, $R' = C_2H_5$; **г** $R = R' = C_2H_5$; X = Cl или Br) нагреванием эквимолярных кол-в $RR'_2SiOSiR'_2R$ (**IIa—г**) и AlX_3 с одновременной отгонкой RR'_2SiX. Нагревание смеси прекращают, когда ее т-ра превысит на 20—30° т-ру кипения исходного **II**. Нагреванием смеси 0,2 моля **IIв** и 0,2 моля $AlCl_3$ (135—210°, 1 час) получен **Iв** (X = Cl) (здесь и далее для описываемых в-в приведены выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): 83,5, 143/4, 33. Из 0,4 моля **IIa** и 0,3 моля $AlBr_3$ (нагревание до 115°) получен **Ia** (X = Br), 70, 127/4, 111,5—113. Аналогично с выходом 70—85% синтезированы следующие в-ва: **Ia** (X = Cl), —, 102/4, 88; **Iб** (X = Cl), —, 125/4, 46,5; **Iг** (X = Cl), —, 173/4, 43; **Iб** (X = Br), —, 150/2,5, 66; **Iв** (X = Br), —, 173/3,5, 55; **Iг** (X = Br), —, 181/3, 73. Si_2Cl_6O с $AlCl_3$ не реагирует. При добавлении 0,05 моля **Ia** (X = Cl) к 50 *мл* воды (30 мин.) образуется **IIa**, выход 81,5%. Г. Моцарев

46835. **Синтез кремнийорганических соединений. II. Синтез винилметилсилоксана и силандиола. Момонои, Судзуки** (Momonoi Mareyoshi, Suzuki Niichiro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 9, 1324—1326 (японск.)

К 430 *г* винилтриэтоксисилана при 20° (атмосфера N_2) добавляют эфирный р-р CH_3MgCl (из 36,4 *г* Mg в 300 *г* эфира), кипятят 2 часа, выход винилметилдиэтоксисилана (I) 79%, т. кип. 132—134°, при замене CH_3MgCl на CH_3MgBr выход I снижается до 65,3%, а при замене на CH_3MgJ до 39,4%. Гидролиз I 0,75 н. HCl (60°, 2 часа) привел к смеси $[(CH_2{=}CH)(CH_3)SiO]_n$ (II), общий выход 92,5%; $n = 3$, выход 30%, т. кип. 79,5—80°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4215, d_4^{25} 0,9669; $n = 4$, выход 50%, т. кип. 121—123°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4299, d_4^{25} 0,9825, для II (n = 3 и 4) приведены кривые ИК-спектров. 4 *г* I, 5 *г* спирта и 20 *г* воды нагревают 5 мин. при 100°, разбавляют эфиром, из эфирной вытяжки выделено 0,7 *г* винилметилдиоксисилана, т. пл. 51—52°. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39712. Л. Яновская

46836. **Хлорирование и бромирование фенилтрихлорсилана и спектры комбинационного рассеяния света галоидзамещенных фенилтрихлорсиланов.** **Петров А. Д., Батуев М. И., Пономаренко В. А., Снегова А. Д., Матвеева А. Д., Соколов Б. А.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2057—2061

Вопреки выводам А. Я. Якубовича и Г. В. Моцарева

(РЖХим, 1954, 12742) об исключительном образовании *n*-$XC_6H_4SiCl_3$ (I) (X = Cl или Br) при галоидировании $C_6H_5SiCl_3$ (II) в присутствии Fe с изменением ориентации $SiCl_3$-группы установлено, что при хлорировании I бразуется преимущественно $ClC_6H_4SiCl_3$ (III) (мета-изомер); при бромировании I образуется смесь изомерных $BrC_6H_4SiCl_3$ (IV) в ~ равных кол-вах. Состав продуктов галоидирования II после разгонки на колонке установлен при помощи спектров комб. расс. (приведены данные для II, изомеров III, *o*- и *n*-IV). По описанному способу (РЖХим, 1956, 73974) получены (указаны в-во, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *o*-III, 240,5/742,5, 1,5510, 1,4629; *м*-III, 230,5/738, 1,5421, 1,4384; *n*-III, 232,5/745,5, 1,5418, 1,4316; *o*-IV, 261—261,5/768,5, 1,5710, 1,6956; *n*-IV, 251,4—251,7/746, 1,5635, 1,6484.

Я. Комиссаров

46837. **О взаимодействии тетраэтилортосиликата с глицератом кальция.** **Чивикова А. Н., Догадина Е. Г.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 101—106

К 100 *г* глицерина прибавляют при 130° 5,84 *г* $Ca(CH_3COO)_2$, смесь нагревают 30 мин. при 160—165°, растворяют в безводн. CH_3OH, р-р выливают в ацетон и отделяют диглицероацетат Ca (I). К р-ру I в глицерине добавляют $Si(OC_2H_5)_4$ (II) ($CaO : SiO_2 = 1 : 1$, 1 : 2 и т. д.), нагревают при 140—165° до прекращения выделения спирта и $CH_3COOC_2H_5$. Продукт р-ции очищают растворением в CH_3OH с последующим выливанием р-ра в ацетон или $CH_3COOC_2H_5$. При соотношении I : II = 1 : 1 образуется глицеромоносиликат Ca (III); при соотношении 1 : 2 образуется глицеродисиликат Ca. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что глицероортосиликаты Ca (ГСК), за исключением III, аморфные в-ва. Их ИК-спектры содержат полосы, характерные для OH-, >Si—O-, >C—O- и >C—H-групп. Вода легко гидролизует ГСК с образованием гидросиликатов Ca. При т-ре > 200° ГСК медленно разлагаются.

Г. Моцарев

46838. **Синтез тетракис-(триалкил(арил)силокси)-титанов в присутствии третичных аминов.** **Долгов Б. Н., Орлов Н. Ф.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 11, 1395—1396

Взаимодействием эквимолярных кол-в RR'_2SiOH и $TiCl_4$ в присутствии C_5H_5N (I) (C_6H_6, 0°, затем 1 час, 70—80°) получены следующие $(RR'_2SiO)_4Ti$ (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C): CH_3, C_2H_5, 38,8, 186/6, —, $n^{20}D$ 1,4565, d_4^{20} 0,9248; C_2H_5, C_2H_5 (II), 45,5, 227—230/7, 95—97; C_6H_5, C_6H_5, 96,5, —, ~ 480. При замене I диэтиламином выход II повышается до 89,5%.

Ф. Величко

46839. **Попытки получения тетраацетата титана.** **Панде, Мехротра** (Attempted preparation of titanium tetra-acetate. **Pande K. C., Mehrotra R. C.**), J. prakt. Chem., 1957, **5**, № 1-2, 101—104 (англ.)

Взаимодействием $TiCl_4$ со смесью CH_3COOH (I) и $(CH_3CO)_2O$ (II) при охлаждении получен $TiCl_2(OCOCH_3)_2$ (III). Кипячением III в смеси I и II получен $[(CH_3COO)_3Ti]_2O$ (IV). Из $TiCl_4$ и II без нагревания получен III. Кипячением $TiCl_4$ и II в присутствии C_6H_6 получен $[(CH_3COO)_2ClTi]_2O$ (V). Кипячением V с II получен IV. 3,5 *г* $TiCl_4$ прибавляют к 25 *мл* охлажд. смеси I и II (4 : 1), выделено 2,6 *г* III; на влажном воздухе выделяет HCl. Кипячением 3,5 *г* I в 25 *мл* смеси I и II при 130—140° получено 3 *г* IV. Из 2,5 *г* $TiCl_4$ и 20 *мл* II получен III. Кипячением 20 *мл* II с 5 *г* $TiCl_4$ в 50 *мл* C_6H_6 при 110° получено 5 *г* V, более устойчивого на воздухе, чем III.

С. Иоффе

46840. **Взаимодействие триэтилфосфита с галоидированными β-дикарбонильными соединениями.** **Крейцкамп, Кайзер** (Über die Umsetzung von Triäthylphosphit mit halogenierten β-Dicarbonyl-Verbindungen. **Kreutzkamp Norbert, Kayser Heinrich**), Liebigs Ann. Chem., 1957, 609, № 1-3, 39—45 (нем.)

При р-ции $(RO)_3P$ (I) (здесь и далее $R = C_2H_5$) с $CH_3COCHClCOOR$ (II), $CH_3COCClRCOOR$, CH_3COCCl_2COOR и $CH_3COCHClCOCH_3$ получены соответственно $(RO)_2P(O)OC(CH_3){=}CHCOOR$ (III), $(RO)_2P(O)OC(CH_3){=}CRCOOR$ (IV), $(RO)_2P(O)OC(CH_3){=}CClCOOR$ (V) и $(RO)_2P(O)OC(CH_3){=}CHCOCH_3$ (VI). Перечисляются в-ва, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: III, 76, 123/1, 1,4447, 1,1430; **IV**, 75, 133—134/1,4, 1,4470, 1,1217; V, 76, 126—128/06, 1,4559, —; **VI**, 71, 118—122/1,4, 1,4488, 1,1233. I с $CH_3COCHBrCOOR$ дает $CH_3COCH(COOR)P(O)(OR)_2$, выход 29%, т. кип. 102—103°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4444, и III, выход 31%. К 0,75 моля II при ~ 90° добавляют по каплям 0,78 моля I, смесь нагревают 5 час. при 140—150°. IV—VI получены аналогично. III получен также из 0,1 моля $CH_3CJ{=}CHCOOR$ и 0,2 моля $(RO)_2P(O)OAg$ в 200 *мл* ксилола (кипячение 5 дней), выход 7,5%. При омылении III—VI кипячением с водн. р-ром $Ba(OH)_2$ получают $[(RO)_2P(O)O]_2Ba$; из III и IV при этом получены также ацетон и $CH_3COC_3H_7$ соответственно. При омылении III спирт. р-ром KOH поглощается 2 *экв* KOH. При р-ции IV с Cl_2 в CCl_4 получен $(RO)_2P(O)OC(CH_3)ClCRClCOOR$, т. кип. 110—115°/0,08 *мм*, $n^{20}D$ 1,4628. Аналогично из III получен V (продукт отщепления HCl), выход 64%. V с Cl_2 дает $(RO)_2P(O)OC(CH_3)ClCCl_2COOR$, выход 70%, т. кип. 65—70°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4656.

В. Гиляров

46841. **К вопросу о перегруппировке смешанных эфиров дитретично-(1,1,1-трихлор)-бутилфосфористой кислоты.** **Абрамов В. С., Хайруллин В. К.**, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 83—90

При р-ции $[(CH_3)_2(CCl_3)CO]_2POR$ (I) с CH_3J (II) или $C_6H_5CH_2Br$ (III) получены соответственно $CH_3P(O)[OC(CCl_3)(CH_3)_2]_2$ (IV) и $C_6H_5CH_2P(O)[OC(CCl_3)(CH_3)_2]_2$ (V) с отщеплением более легкого алифатич. радикала в виде RX. Для р-ции I и II приведены R, т-ра р-ции в °C, время нагревания в часах, выход IV с т. пл. 89—90° (из эф.) в %: CH_3, 40, 12, 92; C_2H_5, 100, 10, 90,5; C_3H_7, 100, 18, 95,0; *изо*-C_3H_7, 18—20, 2950, 96,5; C_4H_9, 100 27, 90,5; *изо*-C_4H_9, 18—20, 2960, 89; *втор*-C_4H_9, 155, 14, 95. Для р-ции I и III приведены R, т-ра р-ции в °C, время нагревания в часах, выход V с т. пл. 99—101 (из эф.-петр. эф.) в %: C_2H_5, 155, 7,5, 84; *изо*-C_3H_7, 155, 36,0, 83; *изо*-C_4H_9, 155, 40, 86. По скорости перегруппировки R располагаются в ряд: $CH_3 > C_2H_5 > C_3H_7 > C_4H_9 >$ > *втор*-C_4H_9. Отсутствие конкурирующих р-ций с отщепляющимися RX дает возможность предполагать, что перегруппировки протекают с образованием промежуточных продуктов присоединения. В типичном опыте 10 *г* I нагревают в запаянной ампуле с эквимолярным кол-вом II или III до образования кристаллов при охлаждении.

С. Иоффе

46842. **Реакция нейтральных эфиров кислот трехвалентного фосфора с хлорангидридами неорганических кислот. I. Реакция триалкилфосфитов с хлористым сульфурилом.** **Пошкус, Херуи** (The reaction of neutral esters of trivalent phosphorus acids with inorganic acid chlorides. I. The reaction of trialkyl phosphites with sulfuryl chloride. **Poshkus Algirdas C., Herweh John E.**), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 23, 6127—6129 (англ.)

Реакцией $(RO)_3P$ с SO_2Cl_2 получены $(RO)_2P(O)Cl$ (**I а** $R = C_2H_5$, **б** $R =$ *изо*-C_3H_7, **в** $R = C_4H_9$, **г** $R = ClCH_2CH_2$) с выходами (в %) 87, 73, 89 и 48 соответственно. Обсуждается механизм р-ции с образованием промежуточного продукта присоединения ионного характера. Из Iв—г получены амиды $(C_4H_9O)_2P(O)NHCH_3$, выход 73%, т. кип. 116—119°/0,5—0,6 *мм*, и $(ClCH_2CH_2$

O)$_2$P(O)NHC$_6$H$_5$, выход 90%, т. пл. 80,5—83,5°. 1 моль $(C_2H_5O)_3P$ в 200 *мл* петр. эфира добавляют по каплям за 5 час. к 1 молю SO_2Cl в 300 *мл* петр. эфира при 0° в атмосфере N_2, т. кип. Ia 52—54°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4162. Другие I получены аналогично. В. Гиляров

46843. **Получение и некоторые свойства промежуточных продуктов арбузовской перегруппировки.** Разумов А. И., Банковская Н. Н., Докл. АН СССР, 1957, 116, № 2, 241—243

В подтверждение механизма арбузовской перегруппировки выделены продукты присоединения $R'R_2P(OR)J$ (I, здесь и далее $R = C_2H_5$) при р-ции R_2POR с $R'J$. Перечисляются для I R', т-ра р-ции в °С, время р-ции в часах, т. пл. в °С: CH_3, —6, 0,5, 56—58; C_2H_5, 21, 22—23, 79—81; C_3H_7, 18, 42—44, 73—75. I растворимы в полярных р-рителях и C_6H_6, нерастворимы в CCl_4, разлагаются при стоянии с образованием $R'R_2PO$ (II). Время разложения для I 24—25, 15 и 10 дней соответственно при 18, 21 и 18°. II идентифицированы в виде комплексов с $AuCl_3$. Природа связи с P в I не является, вероятно, чисто ковалентной или чисто ионной [для I ($R' = C_3H_7$], дипольный момент равен 5,03 *D*. В. Гиляров

46844. **Аномальная реакция α-галоидкетонов с эфирами фосфористой кислоты. VI. Реакции эфиров фосфористой кислоты с галоидангидридами галоидзамещенных карбоновых кислот.** Пудовик А. Н., Биктимирова Л. Г., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2104—2108

При р-ции $CClH_2COCl$ (I), CCl_3COCl (II), $CH_2BrCOBr$ (III), $CH_3CBr(CH_3)COBr$ (**IV**) и $CH_3CHBrCOBr$ (**V**) с $(CH_3O)_3P$ (**VI**) или $(C_2H_5O)_3P$ (**VII**) отщепляются галоидные алкилы и образуются ненасыщ. фосфорные эфиры. На примере р-ции **II** с **VII** показано, что р-ции протекают в 2 стадии: в первой образуется CCl_3COR (VIII) [здесь и далее $R = PO(OC_2H_5)_2$, $R' = PO(OCH_3)_2$], который с **VII** дает $CCl_2{=}CR(OR)$ (**IX**). Перечисляются реагенты, условия р-ции, продукт р-ции, выход в %, т. кип. в °/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: 14 *г* **I**, 30,7 *г* **VI**, 0,5 часа при 100°, $CH_2{=}CR'(OR')$ (**X**), 84, 141/1, 1,4420, 1,3214; **IV**, VI, 0,5 часа при 85°, $(CH_3)_2C{=}CR'(OR')$, 92,3, 131—132/0,5, 1,4580, 1,2756; **II**, **VI**, < 30°, $CCl_2{=}CR'(OR')$, 78,3, 134—135/0,75, 1,4770, 1,4901; **I**, **VII**, без р-рителя, $CH_2{=}CR(OR)$ (XI), 86,4, 125—126/0,5, 1,4396, 1,1827; **V**, **VII**, 100°, без р-рителя, $CH_3CH{=}CR(OR)$ (**XII**), 78,6, 128—129/1,5, 1,4450, 1,1690; **IV**, **VII**, без р-рителя, $(CH_3)_2C{=}CR(OR)$, 90,7, 134—135/1,5, 1,4503, 1,1602; **II**, **VII**, без р-рителя, $CCl_2{=}CR(OR)$; 78,6, 132—133/0,5, 1,4660, 1,3219. При р-ции 18 *г* **II** и 34 *г* **VII** в эфире получено 8,3 *г* VIII, т. кип. 95/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4632, d_4^{20} 1,3916, и 7,6 *г* IX. При озонировании **X** и **XI** в CCl_4 получен HCHO, из **XII** получен CH_3CHO. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 39721. В. Гиляров

46845. **Присоединение полных эфиров фосфористой и фосфинистых кислот к сопряженным системам. I. Присоединение триалкилфосфитов к акриловой и метакриловой кислотам. II. Присоединение триалкилфосфитов к акролеину и кротоновому альдегиду.** Камай Гильм, Кухтин В. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2372—2380

I. $CH_2{=}CRCOOH$ (Ia—б), где **а** R = H, **б**, $R = CH_3$) реагируют с $P(OR')_3$ (II) по схеме арбузовской перегруппировки, вероятно, через стадии $(R'O)_3P{+}CH_2CR{=}C(OH)O{-}$ и $(R'O)_3PCH_2CHRCOO$ с образованием $(R'O)_2P(O)CH_2CHRCOOR'$ (III). К 12 *г* $P(OCH_3)_3$ прибавляют по каплям 7 *г* **Ia**, нагревают 2 часа при 120°, получен IIIг ($R' = CH_3$) (здесь и далее при описании в-в перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 52, 122/3, 1,4370, 1,2010. Аналогично синтезированы следующие III (приведены R,R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): H, C_2H_5 (**IV**), 39,4, 123—124/3, 1,4310, 1,0941; H, C_4H_9, 26,2, 147—149/4, 1,4382, 1,0024; H, *изо*-C_4H_9 (**V**), 42, 163—165/6, 1,4360, 1,0020; CH_3, CH_3, 56,8, 126—127,5, 1,4372, 1,1681; CH_3, C_2H_5, 34,1, 123—125/5, 1,4335, 1,0761; CH_3, C_4H_9, 31,2, 153—155/3, 1,4390, 1,0019; CH_3, *изо*-C_4H_9, 62,1, 155—157/5, 1,4375, 1,9911. Омылением **IV** и **V** (15%-ная HCl, 120°, 15 час.) получены соответствующие к-ты. К эквимолярной смеси $P(OC_2H_5)_3$ и **Iб** прибавляют CH_3OH, через 2 дня выделен $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH(CH_3)COOCH_3$ (**VI**), 52,8, 120—121/5, 1,4346, 1,1021.

II. Взаимодействием акролеина или $CH_3CH{=}CHCHO$ с II в описанных выше условиях синтезированы следующие $(R'O)_2P(O)CHRCH{=}CHOR'$ (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): H, CH_3, 30, 125—126/8, 1,4432, 1,1570; H, C_2H_5 (**VII**), 19,2, 132—134/3, 1,4442, 1,0603; H, C_3H_7, 11, 153—155/5, 1,4426, 1,0089; H, C_4H_9 (**VIII**), 40,6, 156—157/3, 1,4460, 0,9806; H, *изо*-C_4H_9, 17.4, 150—151/3, 1.4430, 0,9750; CH_3, C_2H_5, 17,1, 136—138/1, 1,4506, 1,0436; CH_3 C_3H_7, 12,9, 152—154/3, 1,4496, 1,0046. При омылении **VII** и **VIII** (2%-ная H_2SO_4, 70—80°) получены $(RO)_2P(O)CH_2CH_2CHO$ (IX) ($R = C_2H_5$), 25,5, 128—130,4, 1,4480, 1,1320, и **IX** ($R = C_4H_9$), 30,8, 150—151/5, 1,4406, 1,1029. Аналогично **VI** синтезирован $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH{=}CHOCH_3$, 34,5, 123—124/3, 1,4435, 1,0985. Ф. Величко

46846. **Фосфорные производные жирных кислот. III. Триалкиловые эфиры α-фосфонкарбоновых кислот жирного ряда.** Аккерман, Хладек, Суэрн (Phosphorus derivatives of fatty acids. III. Trialkyl α-phosphonates. Ackerman Bernard, Chladek Rose Marie, Swern Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 24, 6524—6526 (англ.)

Описано получение $(R''O)_2P(O)CHRCOOR'$ (I) нагреванием $RCHBrCOOR'$ (II) 4—5 час. при 160—190° в атмосфере N_2 с 100%-ным избытком $(R''O)_3P$. Изучен кислотный и щел. гидролиз I. Приводятся для I ($R' = R'' = C_2H_5$) значения R, выход в %, т. кип. в °С *мм*, $n^{30}D$, d_4^{30}: C_2H_5, 60, 65/10, 1,4282, 1,0642; C_4H_9, 75, 141/4, 1,4300, 1,0337; *н*-C_7H_{15}, 88, 168,4, 1,4359, 0,9994; *н*-$C_{10}H_{21}$, 80, 153—156/0,1, 1,4398, 0,9782; *н*-$C_{12}H_{25}$, 82, 173—176/0,1, 1,4420, 0,9658; *н*-$C_{14}H_{29}$, 96, 185—187/0,2, 1,4432, 0,9562; *н*-$C_{16}H_{33}$, 76, 185—187/0,2, 1,4452, 0,9497. Для остальных I приводятся R, R', R'', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{30}D$, d_4^{30}; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_2H_5, C_4H_9, 73, 210/0,18, 1,4413, 0,9547; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_2H_5, *н*-C_6H_{13}, 53, 173/0,25, 1,4440, 0,9394; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_4H_9, C_4H_9, 75, 182/0,6, 1,4420, 0,9462; C_4H_9, *н*-C_6H_{13}, *н*-C_6H_{13}, 40, 139/0,15, 1,4405, 0,9344; *н*-$C_{10}H_{21}$, CH_3, CH_3, 61, 156/0,7, 1,4440, 1,0203; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_4H_9, C_2H_5, 89, 186/0,3, 1,4416, 0,9644; *н*-$C_{16}H_{33}$, 2-этилгексил, C_2H_5, 73, 215/0,4, 1,4507, 0,9326; *н*-$C_{16}H_{33}$, C_4H_9, C_2H_5, 79, 195/0,4, 1,4466, 0,9402; *н*-C_6H_{13}, C_4H_9, *н*-C_6H_{13}, 30, 163—171/0,3, 1,4427, 0,9438. Приводятся для исходных II R,R', т. кип. в °С/*мм*, $n^{30}D$: C_2H_5, C_2H_5, 65/10, 1,4429; C_4H_9, C_2H_5, 75/4, 1,4456; *н*-C_7H_{15}, C_2H_5, 75/0,5, 1,4498; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_2H_5, 101/0,1, 1,4531; *н*-$C_{12}H_{25}$, C_2H_5, 128—133/0,1, 1,4550; *н*-$C_{14}H_{29}$, C_2H_5, 163—166/0,2, 1,4559; *н*-$C_{16}H_{33}$, C_2H_5, 172—174/0,2, 1,4570; *н*-$C_{10}H_{21}$, CH_3, 105—107/0,05, 1,4551; *н*-C_6H_{13}, C_4H_9, 99—101/0,1, 1,4489; *н*-$C_{10}H_{21}$, C_4H_9, 133/0,3, 1,4535; *н*-$C_{16}H_{33}$, C_4H_9, 150—160/0,3, 1,4573; C_4H_9, *н*-C_6H_{13}, 107—108/1,6, 1,4505; *н*-$C_{16}H_{33}$, 2-этилгексил, 187—191/0,3, 1,4596; I устойчивы к гидролизу 0,1 н. HCl, кипячением 18—24 часа с 20—35%-ной HCl превращаются в I ($R' = R'' = H$). При кипячении I ($R'' = C_2H_5$) с 0,2 н. KOH в спирте за 1 час потребляется 1 *экв* KOH, получен I ($R' = H$, $R'' = C_2H_5$). Сообщение II см. РЖХим, 1958, 18003. С. Иоффе

46847. **О взаимодействии диалкилфосфористых кислот с альдегидами и кетонами. XIV. Третично-(1,1,1-трихлор)-бутил-1-трихлорметилциклогексил-1-овые эфиры замещенной α-оксиметилфосфиновой кислоты.** Абрамов В. С., Хайруллин В. К., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 9, 2387—2389

При р-ции (RO)(R^1O)P(O)H (Ia) [здесь и далее $R = C(CH_3)_2CCl_3$, $R^1 = C(C_6H_{11})(CCl_3)$] с альдегидами или кетонами (кратковременное нагревание при 60—70°, выдержка при ~ 20°) образуются (RO)(R^1O)-P(O)CR^2R^3OH (II). Отсутствие необходимости в щел. катализаторах объясняется наличием значительного кол-ва формы (RO)(R^1O)POH (Iб) в равновесии Ia ⇄ Iб. Перечисляются для II, перекрист. из спирта, R^2, R^3, время р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °С: H, CH_3, 110, 60, 179—181; H, C_2H_5, 38, 61,8, 178—180; H, C_3H_7, 38, 49, 156—158; H, *изо*-C_4H_9, 38, 53, 177—178; H, CCl_3, 24, 46, 162,5; H, C_6H_5, 36, 69,5, 144—146; H, *n*-$CH_3C_6H_4$, 36, 64,5, 150—152; H, *м*-$NO_2C_6H_4$, 40, 59, 154—156; CH_3, CH_3, 120, 24, 145—147; CH_2Cl, CH_2Cl, 296, 69,5, 168—168,5; из циклопентанона, 318, 8, 190 (разл.); из циклогексанона, 264, 55,5 (из хлф.-CH_3OH). Сообщение XIII см. РЖХим, 1958, 18004. В. Гиляров

46848. **Монодихлорвиниловые эфиры некоторых производных кислот фосфора и их свойства. Алимов П. И., Чепланова И. В.**, Изв. Казанск. фил. АН СССР. Сер. хим. н., 1957, № 4, 43—47

В поисках новых инсектицидов получены $(CH_3)_2$-NP(O)R' — ($OCH=CCl_2$) (I), RNR'P(O)R''($OCH=CCl_2$) (II) [здесь и далее $R = P(O)(OC_2H_5)_2$], $RC(CH_3)_2$-OP(O)R'($OCH=CCl_2$) (III). Перечисляются для I R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, конц-ия в %, гибель амбарного долгоносика в % через 7 суток после опрыскивания: $N(CH_3)_2$ (Ia), 60,7, 89,5—90/1, 1,4785, 1,2607, 0,5, 32; OC_2H_5 (Iб), 42,7, 90—91,5/3, 1,4580, 1,2801, —, —; C_3H_7O, 56,3, 103—104/2, 1,4580, 1,2333, —, —; для II приведены R', R'': CH_3, $N(CH_3)_2$, 40, 148—149/1, 1,4700, 1,2947, —, —; C_2H_5, $N(CH_3)_2$, 51,2, 145—145,5/1, 1,4715, 1,2711, 0,5, 63; C_2H_5, $N(C_2H_5)_2$, 25, 154—155/1,5, 1,469, 1,2263, —, —; C_2H_5, OC_2H_5, 70,4, 164—165/2, 1,4610, 1,2792, 0,5, 57; для $(C_3H_7O)_2P(O)N(C_2H_5)P(O)(OC_3H_7)(OCH=$ $=CCl_2)$: 36,4, 160—162,5/1, 1,4580, 1,1951, —, —; для III приведен R': OC_2H_5, 51,7, 162—164/1, 1,4580, 1,2716, 0,5, 97. III [$R' = (CH_3)_2N$] разлагается при перегонке. I — III бесцветные жидкости с эфирным запахом. Бо́льшую инсектицидную активность показал III ($R' = OC_2H_5$); токсич. доза его для белых мышей 100 *мг/кг* подкожно. Ia и II [$R' = N(CH_3)_2$] обладают системным действием (100%-ная гибель тли на листьях гортензии в конц-ии 0,1 и 0,5%), но вызывает ожоги на листьях растения. Для получения Iб к 0,1 моля хлораля (IV) добавляют по каплям 0,1 моля $(CH_3)_2NP(OC_2H_5)_2$ при ~ —18° и далее смесь нагревают до 130°. Другие I и II получены аналогично из IV и эфироамидов фосфористой кислоты. В. Гиляров

46849. **Карбодиимиды. VII. Тетра-*n*-нитрофенилпирофосфат, новое фосфорилирующее средство. Моффатт, Корана** (Carbodiimides. VII. Tetra-*p*-nitrophenyl pyrophosphate, a new phosphorylating agent. Moffatt J. G., Khorana H. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3741—3746 (англ.)

Предложен фосфорилирующий агент $(RO)_2P(O)OP$-(O)$(OR)_2$ (здесь и далее $R = n$-$NO_2C_6H_4$), образующийся при р-ции $(RO)_2P(O)OH$ (I) с (n-$CH_3C_6H_4N=)_2C$ (II). Действием 1,5 *экв* спиртов на смесь I и II (по 1 *экв*) получены $(RO)_2P(O)OR'$ (IIIa—г, где **а** $R' = CH_3$, **б** $R' = CH_2C_6H_5$, **в** $R' = C_6H_{11}$, **г** R' = 2',3'-O-изопропилиденуридин-5'). Из III при гидролизе в мягких условиях получены (RO)(R'O)P(O)OH (IVa—д) (**а—г** такие же как и для III, **д** $R' = н$-C_6H_{13}), а в жестких условиях или при гидрогенолизе в HCl (к-те) получены R'OP(O)-$(OH)_2$ (Va—в,д). Кислотный гидролиз IIIa дает I и IVa (77 и 23%). При гидрогенолизе IIIa образуется (n-$NH_2C_6H_4O$)(CH_3O)P(O)OH (VI). IIIa с C_5H_5N дает $(RO)_2P(O)O$-$C_5H_5N^+CH_3$ (VII). Из $POCl_3$, ROH и C_5H_5N получена соль I с C_5H_5N, которая образуется также при гидролизе $(RO)_3PO$ (VIII) в присутствии C_5H_5N. Из IVa и II получен $[(RO)(CH_3O)—PO]_2O$ (IX). К р-ру 80 *г* VIII в 800 *мл* диоксана добавляют 125 *мл* 4 н. LiOH и воду до образования гомог. р-ра, через 30 мин. после нейтр-ции смолой IR-120 (H+) фильтрат упаривают в вакууме, прибавляют 400 *мл* воды и смолу IR-120 до pH 4, фильтрат обрабатывают эфиром, водн. слой нагревают до 80° и подкисляют конц. HCl, выход I 90%, т. пл. 175—175,5° (из воды). К р-ру 7 *г* VIII в 20 *мл* горячего C_5H_5N добавляют эквивалентное кол-во воды, кипятят 30 мин., упаривают в вакууме, остаток растворяют в 100 *мл* воды, доводят CH_3COOH pH до 5, обрабатывают эфиром, водн. слой упаривают до 25 *мл*, подкисляют конц. HCl, выход моногидрата соли I с C_5H_5N (X) (2 : 1) 5,1 *г*, т. пл. 90—91° (из $CH_3COOC_2H_5$). Действием $C_6H_{11}NH_2$ (XI) на X в CH_3CN получена соль I и XI, т. пл. 188—188,5°. К р-ру 2,94 ммоля I в 8 *мл* диоксана добавляют 1,49 ммоля II; через 10 мин. добавляют 1,56 ммоля CH_3OH, выход IIIa 90%, т. пл. 142—143° (из водн. сп.). Аналогично получены другие III (указаны выходы в %, т. пл. в °С, в скобках р-ритель): IIIб, 96, 101—102 (CCl_4); IIIв, 85, 81—82 (сп.); IIIг, —, 118,5—120,5 (сп.). К р-ру 4,5 *г* IIIa в 50 *мл* CH_3CN добавляют 38 *мл* 1 н. LiOH, через 30 мин. (~ 20°) удаляют р-ритель в вакууме, CH_3COOH доводят pH до 5, ROH несколько раз экстрагируют эфиром, водн. р-р пропускают через смолу IR-120 (H+), выход IVa 94%, т. пл. 123,5—124,5° (из бзл.-петр. эф.); соль IVa с XI, т. пл. 150,5—151° (из бзл.). Перечисляются для солей IVб, в, д с XI выходы в %: 90, 85, 85; т. пл. в °С 168—169 (из бзл.), 202—203 (из CH_3CN), 109—110 (из CH_3CN). К взвеси 1,22 *г* IIIг в 30 *мл* CH_3CN добавляют 6,5 *мл* р-ра LiOH и 15 *мл* воды, размешивают 30 мин., CH_3CN удаляют в вакууме, доводят CH_3COOH pH до 5, фильтрат несколько раз обрабатывают эфиром, лед. CH_3COOH доводят pH до 2,7, кипятят 90 мин., р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в воде и р-р пропускают через смолу дауекс-50 (H+), упаривают до 5 *мл* и доводят pH до 4, выход тетрагидрата Ba-соли IVг 67%. Гидрируют 1 *г* IIIa в 200 *мл* спирта над 200 *мг* Pt (из PtO_2) 4 часа, р-ритель удаляют, остаток растворяют в 10 *мл* воды, водн. р-р пропускают через смолу IR-120 (H+), выход VI 53%, т. пл. 212—213°. Р-р $C_6H_5CH_2ONa$ [из 200 *мг* Na и 10 *мл* $C_6H_5CH_2OH$ (XII)] добавляют к р-ру 1 *г* IIIa в 5 *мл* XII, через ~12 час. р-ритель удаляют в высоком вакууме при 50°, остаток растворяют в эфире и р-р экстрагируют 0,01 н. щелочью, эфир удаляют и остаток (масло) нагревают с 30 *мл* 35%-ной CH_3COOH при 100° 1 час; CH_3COOH удаляют, сухой остаток растворяют в 20 *мл* воды, доводят pH до 8, р-р пропускают через смолу IR-120 (H+), воду упаривают, к р-ру остатка в 5 *мл* эфира добавляют избыток XI, выход соли ($C_6H_5CH_2O$)(CH_3O)P(O)OH с XI 50%, т. пл. 100—101,5° (из эф.). 9 *мл* 1 н. LiOH добавляют к р-ру 1 *г* IIIa в 10 *мл* диоксана, через 30 мин. после нейтр-ции р-р упаривают, остаток нагревают с 15 *мл* 1 н. LiOH при 100° в трубке из полиэтилена, Va выделяют в виде гидрата соли с 2 молями XI, выход 90%, т. пл. 195—198° (из сп.). Та же соль получена гидрированием 500 *мг* IIIa с 100 *мг* Pt (из PtO_2) в 200 *мл* спирта и 1 *мл* конц. HCl 4 часа, выход 78%. Аналогично с LiOH получают Vб, выход 94%, т. пл. 94—96° (из эф.-петр. эф.). При гидрировании IIIд в кислой среде получена соль Vд с 2 молями XI, выход 91%, т. пл. 195—196° (из сп.). Гидролизом IIIв получен Vв, выделенный в виде соли с 2 молями XI, выход 85%, т. пл. 218—219° (из бзл.-сп.). Из 1 *г* IIIa и 5 *мл* сухого C_5H_5N через 18 час. получено 1,16 *г* VII, т. пл. 134—135° (из этилацетата-сп.). 310 *мг* $(C_6H_{11}N=)_2C$ добавляют к р-ру 0,5 *г* I в 5 *мл* CH_3OH, через 4 часа р-ритель удаляют и выделяют соль I с $C_6H_{11}NHC(OCH_3)=NC_6H_{11}$ (XIII основание), выход 84%, т. пл. 153—153,5° (из диоксана). Р-р этой соли в спирте пропускают через смолу IRA-400 (OH−) и выделяют XIII, выход 90%. Из 446 *мг* IVa, 240 *мг* II в 5 *мл*

CH_3CN (1 час) получают **IX**, выход 78%, т. пл. 81—83°. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 37375. В. Гиляров

46850. **Синтезы некоторых фосфонсульфидов и фосфонсульфонов. Арбузов Б. А., Богоносцева Н. П.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2360—2362

Описывается синтез $RSCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (**Ia, б**; здесь и далее **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = C_6H_5$) и окисление их в $RSO_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (**II**). Из RSNa и $(C_2H_5O)_2P(O)$-CH_2Cl (**III**) получены **I**, окисленные CH_3COOOH (**IV**) в **II**. Взаимодействием **III** с Na_2S получен $(C_2H_5O)_2P(O)$-$CH_2SCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (**V**), окисленный **IV** в сульфон. C_2H_5SNa (из 6 *г* C_2H_5SH и 1,85 *г* Na в 50 *мл* сухого эфира) нагревают 2 часа с 15 *г* **III** и после отгонки эфира еще 2 часа, выделен **Ia** (здесь и далее при описании в-в указаны т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_{20}^{20}), 127—127,5/7, 1,4650, 1,1052. К 2 *г* **Ia** прибавили по каплям 10 *мл* (0,5 *г* активного O_2) эфирного р-ра **IV** (< 2°), выделен **IIa**, 194/11,5, 1,4560, 1,2271. К C_6H_5SNa (из 11 *г* C_6H_5SH и 2,3 *г* Na в 100 *мл* эфира) постепенно ввели 20 *г* **III**, по окончании бурной р-ции кипятили 3 часа, получено 4 *г* **Iб**, 167—168/3, 1,5483, 1,1736. Окислением **Iб** получен неочищ. **IIб**, т. пл. 145—148° (из воды) (анализы неудовлетворительные). 4 *г* Na_2S и 19 *г* **III** в 50 *мл* сухого ацетона нагревали 5 час., получено 2 *г* **V**, 191—192/2,5, 1,4675, 1,1947. Окислением 1,5 *г* **V** эфирным р-ром **IV** получено 1,2 *г* $(C_2H_5O)_2OPCH_2SO_2CH_2PO(OC_2H_5)_2$, т. пл. 76—78° (из петр. эф.). М. Энглин

46851. **Получение три-α-пиррилфосфина и три-α-тиенилфосфина. Ислейб, Брак** (Darstellung des Tri-α-pyrrylphosphins und des Tri-α-thienylphosphins. Issleib K., Brack A.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 292, № 4, 245—253 (нем.)

Синтезирован R_3P (здесь и далее R = α-пиррил) действием PCl_3 на RK в эфире в атмосфере N_2. Получить окись R_3P действием окислителей не удалось. С H_2S R_3P не реагирует. Действием S на R_3P получен R_3PS. Из PCl_3 или PBr_3 и R′MgJ или R′MgBr (здесь и далее R′ = α-тиенил) получен $R_3'P$. $R_3'PO$ получено действием CrO_3 на $R_3'P$ в эфире. Действием S на $R_3'P$ в CH_3OH получен $R_3'PS$. $R_3'P$ не реагирует с CS_2. В суспензию 16 *г* RK в 75 *мл* эфира добавляют 6,5 *г* PCl_3 в 50 *мл* эфира, перемешивают 1 час и кипятят 1 час, через 12 час. выделяют R_3P, выход 40%, т. кип. 150°/10 *мм*, т. пл. 45°. Устойчив при длительном хранении при т-ре от —10 до —20°. Нагревают до кипения смесь 5 *г* R_3P в 50 *мл* C_6H_6 с 0,8 *г* S, выделен R_3PS, выход 70%, т. пл. 80° (из сп.). К горячему р-ру 5 *г* R_3P в 60 *мл* спирта добавляют 2 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 40 *мл* спирта и оставляют при охлаждении на 24 часа, выход $R_3P \cdot CuCl$ 70%. Нагревают до кипения 5 *г* R_3P и 3 *г* безводн. $CuBr_2$ в 100 *мл* спирта, выход $R_3P \cdot CuBr$ почти колич. К R′MgBr (из 85 *г* α-бромтиофена) в 250 *мл* эфира в атмосфере N_2 добавляют при —15 до —20° по каплям 18 *г* PCl_3 в 100 *мл* эфира, кипятят 2 часа, выход $R_3'P$ 70%, т. кип. 205°/2 *мм*, т. пл. 35—36°, устойчив на воздухе. К 3 *г* $R_3'P$ в 100 *мл* эфира при 0° добавляют по каплям 0,7 *г* CrO_3 в 200 *мл* эфира, выход $R_3'PO$ 56%, т. пл. 128°. К горячему р-ру 3 *г* $R_3'P$ в 75 *мл* CH_3OH добавляют 400 *г* S, выход $R_3'PS$ 90%, т. пл. 138°. К 4 *г* $R_3'P$ в 75 *мл* CH_3OH при 10—15° добавляют 1 *г* $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 25 *мл* CH_3OH, выход $2R_3'P \cdot CuCl$ колич., т. разл. 260°. К 3 *г* $R_3'P$ в 75 *мл* спирта добавляют 11,6 *мл* р-ра 6 *г* $HgCl_2$ в 50 *мл* спирта, выход $2R_3'P \cdot HgCl_2$ количественный. С. Иоффе

46852. **Об эфирах некоторых алкиларсинистых кислот. Камай Гильм, Чернокальский Б. Д.,** Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 143—147

Взаимодействием эквимолярных кол-в $RAsJ_2$, R′OH и C_5H_5N в абс. эфире (атмосфера CO_2, 1 час, ~ 20°) с последующей перегонкой фильтрата синтезированы следующие $RAs(OR')_2$ (приведены R, R′, выход в % т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, 76, 109—110/760, 1,4608, 1,3412; CH_3, C_4H_9, 63, 108—109/25, 1,4522, 1,0938; C_2H_5, C_4H_9, 70, 104—106/11, 1,4580, 1,1016; C_3H_7, CH_3, 31, 62—63,5/35—38, 1,4583, 1,2267; C_3H_7, C_2H_5, 66, 80,5—82,5/30, 1,4569, 1,1400; C_3H_7, C_3H_7, 67, 106—107/35, 1,4509, 1,0829; C_3H_7, C_4H_9, 84, 113,5—115,5/10—12, 1,4559, 1,0667. $RAsJ_2$ получены действием SO_2 в кислой среде на алкиларсиновые к-ты (даны R, т. кип. в °С/*мм*): CH_3, 119—120/12; C_2H_5, 123—125/11; C_3H_7, 132—134/13. Ф. Величко

46853. **Получение *о*-фенилен-*бис*-(дихлорарсина) и *о*-фенилен-*бис*-(диметиларсина). Эберли, Смит** (Preparation of *o*-phenylenebis (dichloroarsine) and *o*-phenylenebis (dimethylarsine). Eberly Kenneth C., Smith George E. P., Jr), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 12, 1710 (англ.)

Восстановлением *о*-фенилендиарсеновой к-ты (**I**) в HCl в определенных условиях удалось получить *о*-фенилен-*бис*-(дихлорарсин) (**II**) (ср. Kalb L., Liebigs Ann. Chem., 1921, **423**, 39; Hamilton C., Ludeman C., J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 3284), который далее превращен в *о*-фенилен-*бис*-(диметиларсин) (**III**). Через р-р 0,5187 моля **I** и 2 *г* KJ в 3 *л* конц. HCl пропускали 35 мин. сильный ток SO_2; осадок отделен и обработан 400 *мл* CS_2; выделен **II**, выход 64,7%, т. пл. 96° (из CS_2). К р-ру CH_3MgJ (из 1,98 моля CH_3J) в аргоне за 1 час прибавлен при 0° р-р 0,33 моля **II** в 570 *мл* эфира; выход **III** 87,6%, т. кип. 153—158°/20*мм*, т. зам. —12°, $n^{20}D$ 1,6204. А. Берлин

46854. **Синтез ароматических соединений сурьмы. VIII. Получение *n*-толил- и β-нафталилсурьмяных соединений. Брукер А. Б.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 9, 2593—2598

Предложенным методом (РЖХим, 1958, 28856) синтезированы *n*-$CH_3C_6H_4SbCl_n$ (**Ia, б**) (*n* = 2,4) и β-$C_{10}H_7$-$SbCl_n$ (**IIa, б**). К р-ру 28,5 *г* $SbCl_3$ и 21,2 *г* $CuCl_2$ в воде прибавляют 20 *г* *n*-$CH_3C_6H_4NHNH_2 \cdot HCl$ (**III**), спустя 10—12 час. отфильтровывают комплекс 2 молей *n*-CH_3-$C_6H_4N_2Cl$ с **Ia** (**IV**), выход 40%, т. пл. 115°. Аналогично из β-$C_{10}H_7NHNH_2 \cdot HCl$ получен комплекс 2 молей β-$C_{10}H_7N_2Cl$ с **IIa** (**V**), выход 49—51%, т. пл. 98° (разл.). **IV** получен с выходом 60% также взаимодействием *n*-$CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot SbCl_3$ с **III**, $CuCl_2$ и HCl. При кипячении **IV** с HCl (1 : 2) образуются немного (*n*-$CH_3C_6H_4)_2SbCl_3$ (**VI**), т. пл. 155°, *n,n*′-дитолил и **Iб**, дающий с NH_4Cl (**VII**) в конц. HCl комплекс **Iб · VII**, не плавится до 200°. Аналогично синтезирован комплекс **IIб · VII**, выход 6—7%, не плавится до 200°. При разложении **V** образуется β,β′-динафтил, т. пл. 187°, β-$C_{10}H_7SbO$ (**VIII**), β-$C_{10}H_7SbO(OH)_2$ (**IX**) и после обработки NH_4Cl в конц. HCl **IIб · VII**. Действием воды на **Iб · VII** получена *n*-$CH_3C_6H_4SbO(OH)_2$ (**X**), не плавится до 200°. Так же синтезирована **IX**, выход 90%, не плавится до 200°. Из 1 *г* **X** действием водно-спирт. HCl с последующим насыщением фильтрата SO_2 при 0—2° в присутствии KJ синтезирован **Ia**, выход 0,9 *г*, т. пл. 92—93°. В тех же условиях получен **IIa**, выход 85%, т. пл. 102°. Сходным образом получен **Ia** из **IV**, выход 56,5%. Смесь 0,5 *г* **IIa** и 20 *мл* 10%-ного NH_4OH и 5 *мл* спирта нагревают 0,5 часа при 100°, получают **VIII**, выход 88%, т. пл. 160° (разл.). Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 32554. Ф. Величко

46855. **Синтез ароматических соединений сурьмы. IX. Получение сурьмяно-ароматических соединений с помощью пятихлористой сурьмы и фенилгидразина. Брукер А. Б.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 10, 2700—2704

При р-ции $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (**I**) с $SbCl_5$ в присутствии $CuCl_2$ и O_2 образуется $C_6H_5N_2Cl \cdot C_6H_5SbCl_2$ (**II**), который при обработке горячей разб. HCl переходит в $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (**III**), восстановленный SO_2 в $(C_6H_5)_2SbCl$ (**IV**). **II** получен и при р-ции **I** с $SbCl_5$ и $C_6H_5N_2Cl$ (**V**) в присутствии $CuCl_2$. Из **V** и $SbCl_5$ получен $C_6H_5N_2Cl \cdot$

• $SbCl_5$ (VI), который при действии I в присутствии $CuCl_2$ превращается в III. Высказаны предположения о механизме образования III через VI. При перемешивании 50 час. 360 *мл* разб. HCl (1 : 2), 30 *г* $SbCl_5$, 3,5 *г* $FeCl_3$, 29 *г* I и р-ра 0,3 *г* $CuCl_2$ в 10 *мл* разб. HCl (1 : 2) получено 40 *г* II, который нагреванием с 0,5 *л* разб. HCl превращен в III, выход 45%, т. пл. 173°. В р-р 5 *г* III в 125 *мл* разб. HCl (1 : 2) и 15 *мл* спирта в присутствии 1—2 кристалликов KJ пропускают 40—60 мин. SO_2, выход IV 77%, т. пл. 69—70°. К р-ру 74,9 *г* $SbCl_5$, 38 *г* I и 2 *г* $CuCl_2$ в 750 *мл* 5,8%-ной HCl приливают (4 часа) охлажд. до —5° р-р V (из 32,5 *г* анилина) и перемешивают 2 часа, выход II 70,3%. К р-ру V (из 10 *г* анилина) при 0—2° постепенно при перемешивании приливают 30 *г* $SbCl_5$, выход VI 97%, т. пл. 85° (разл.). К 360 *мл* HCl (1 : 2), 44 *г* VI, 15 *г* I и 3 *г* $FeCl_3$ приливают р-р 0,3 *г* $CuCl_2$ в 10 *мл* разб. HCl и перемешивают 18 час., выделившийся осадок кипятят с 500 *мл* разб. HCl (1 : 2), выход III 16%. М. Энглин

46856. О магнийорганическом соединении селенофена. Несмеянов А. Н., Сазонова В. А., Дрозд В. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1389—1391

RMgJ (I) (здесь и далее R = α-селененил) получен из α-йодселенофена (II), $BrCH_2CH_2Br$ (III) в Mg в эфире. К 1 *г* Mg в эфире прибавляют несколько капель III, затем за 20 мин. приливают 5,5 *г* II в эфире, 30 мин. нагревают и после карбоксилирования выделяют α-селенофенкарбоновую к-ту, выход 25%, т. пл. 118—119°. Взаимодействием I (из 6,9 *г* II) с 4,9 *г* бензофенона получен $RC(C_6H_5)_2OH$, выход 19%, т. пл. 122—123° (разл.). Прибавляют I (из 25,5 *г* II) в суспензию 2,7 *г* KBF_4 в эфире, встряхивают 20 мин., выпавший R_4BK (IV) переосаждают из CH_3NO_2 эфиром, выход 11%. Из водн. р-ра IV добавлением р-ра RbCl или CsCl поолучены осадки R_4BRb (V) и R_4BCs (VI). VI осаждается полнее, чем V. Ф. Величко

46857. Фторорганические соединения. VIII. Синтез фтористых алкилов. Наканиси (Nakanishi Susumu), Досиса кадаку кайси, Doshisha Engng Rev., 1957, 8, № 1, 24—31 (англ.; рез. японск.)

Эфират BF_3 (I) является катализатором разложения ROCOX [IIа—з; здесь и далее **а** R = C_2H_5, X = Cl; **б** R = *изо*-C_3H_7, X = Cl; **в** R = $CH(CH_2)_4$, X = Cl; **г** R = $CH(CH_2)_5$, X = Cl; **д** R = C_2H_5, X = F; **е** R = *изо*-C_3H_7, X = F; **ж** R = $CH(CH_2)_4$, X = F; **з** R = $CH(CH_2)_5$, X = F] на RX (IIIа—з) и CO_2. Получены следующие результаты (перечислены II, в скобках т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$, кол-во II в *г*, кол-во I в *г*, т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в часах, выход CO_2 в %, III, выход III в %, в скобках т. кип. в °С/*мм* и $n^{25}D$): IIа (—), 10, 14,2, 85—90, 46, 64,3, IIIа, 61,7 (11—12,5/760, —); IIб (44—44,2/74, 1,3961), 14,6, 4, 55—60, 9,5, 81,4, IIIб, 80,2 (34,8—35/760, 1,3740); IIв (69—70/25, 1,4461), 14,9, 3 (и 10 *г* *н*-гексана), 75—80, 3, 85,5, IIIв, 30,7 (114—115,5/760, 1,4439); IIг (85—86/25, 1,4550), 8, 2 (и 5 *г* *н*-гексана), 75, 3, 94,7, IIIг, 72,2 (141—142/760, 1,4528); IIд (56,5—57/760, 1,3295), 6,2, 2, 50—55, 4, 84,1, IIIд, 85,5 (—); IIе (81—82/760, 1,3619), 5, 3, 26, 7, 82,9, IIIе, 82,4 (—); IIж (50—51,5/25, 1,4120), 10, 2 (и 7 *г* *н*-пентана), 0—5, 4, 84,8, IIIж, 60,6 (51—52/300, 1,3919); IIз (64—65/25, 1,4350), 4,6, 2 (и 7 *г* *н*-гексана), 28, 3, 80,7, IIIз, 20,6 (73—74/300, 1,4145). Одновременно с IIIж образуется циклопентилциклопентен, т. кип. 85—91°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4902, и монофторциклопентилциклопентан, т. кип. 98—104°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4941. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 982. А. Берлин

46858. Присоединение серного ангидрида к межуглеродным двойным связям. I. Продукты присоединения серного ангидрида к некоторым перфторолефинам. Цзян Си-куй (Jang Hsi-kwei), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 5, 330—339 (кит.; рез. англ.)

Присоединением SO_3 к $CF_2{=}CFCl$ получен сультон $\overline{OCF_2CFClSO_2}$, по-видимому, в смеси, с изомерным $\overline{OCFClCF_2SO_2}$, т. кип. 76—76,5°, $n^{20}D$ 1,3672, $d^{21,8}$ 1,71. Аналогично с выходами 70—80% получены следующие сультоны (указан исходный фторхлоролефин, т. кип. сультона в °С/*мм* *nD*, в скобках т-ра, *d*, в скобках т-ра): $CF_2Cl(CFClCF_2)_nCF{=}CF_2$ (I) (*n* = 1), 79,8—80/63,7, 1,3642 (22), —; I (*n* = 2), 56/0,17, 1,3800 (20,5), 1,881 (20); I (*n* = 3), 81—82/0,08, 1,3893 (20), —; I (*n* = 4), 115—116/0,4, 1,3949 (20), 1,933 (23,8); $CFCl_2CF{=}CF_2$, 129—131,5/760, 1,3720 (20), 1,776 (23,8); $CF_3CCl{=}CClCF_3$, 132—133,8/760, 1,3740 (22), —; $CFCl{=}CFCl$, 100—102,5/760, 1,4080 (20), 1,715 (23,4). Приведены данные ИК-спектров полученных веществ. Я. Комиссаров

46859. Ароматическое нуклеофильное замещение в качественной органической химии. Реакции 2,4-динитрофторбензола с фенолами. Рейнхеймер, Дугласс, Лестер, Фёлькель (Aromatic nucleophilic substitution reaction in qualitative organic chemistry: the reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with phenols. Reinheimer John D., Douglass James P., Leister Howard, Voelkel Martha B.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 12, 1743—1745 (англ.)

Реакцией 2,4-динитрофторбензола (I) с фенолами в ацетоне в присутствии $(C_2H_5)_3N$ получены с высокими выходами кристаллич. 2,4-динитрофениловые эфиры (ДНФЭ) фенолов. Приводятся для синтезированных ДНФЭ исходный фенол, выход ДНФЭ в %, т. пл. в °С: 2,4-диметилфенол, 92, 101,5—102,5; монометиловый эфир резорцина, 95, 87—88,5; моноэтиловый эфир резорцина, 92, 113,5—115; *о*-оксидифенил, 90, 113—114; 3,4-диметилфенол, 96, 105—105,5; *о*-циклогексилфенол, 94, 76—77; 3,5-диметилфенол, 95, 100—100,5: 8-оксихинолин, 90, 165—165,5 (разл.); *n*-бензилфенол, 96, 74,5—76; *n*-*трет*-бутилфенол, 90, 108,5—110; пирокатехин, 72, 136—138; орсин, 92, 152,7—153,9; монобензиловый эфир гидрохинона, 95, 129—130; *n*-циклогексилфенол, 94, 100—101. К р-ру 5 ммолей фенола в 5 *мл* ацетона, содержащему 0,5 *мл* $(C_2H_5)_2NH$, при 20° добавляют 5 ммолей I в 5 *мл* ацетона и кипятят 30 мин., после отгонки ацетона добавляют 10 *мл* 5%-ной HCl и отфильтровывают выпавший ДНФЭ. С. Иоффе

46860. Фтор- и трифторзамещенные кристаллического фиолетового. Инукаи, Уэда, Маки (Inukai Kan, Ueda Teruo, Maki Iasuo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 10, 1329—1331 (японск.)

С целью повысить светопрочность красителей типа кристаллич. фиолетового (КФ) синтезированы такие красители, содержащие в ядре фтор (I) или CF_3-группу (II), почти не отличающиеся по УФ-спектру от КФ, однако светопрочность их значительно выше. К 37,8 *г* 3-трифторметиланилина, 42 *г* соды и 280 *мл* воды при 70—75° и перемешивании добавляют по каплям 75,6 *г* $(CH_3)_2SO_4$, нагревают 2 часа при 95°, извлекают эфиром, эфир удаляют, остаток нагревают 30 мин. с 65 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$, 400 *г* 12%-ного NaOH, извлекают эфиром, эфирный слой обрабатывают разб. HCl, кислую вытяжку подщелачивают, отгоняют с паром, из дистиллята извлекают эфиром 3-трифторметил-N,N-диметиланилин (III), выход 65,1%, т. кип. 192—194°; эфирный слой после обработки разб. HCl упаривают, остаток [6 *г*, т. пл. 101—102° (из лигр.)] нагревают 2 часа при 150—160° с конц. HCl, подщелачивают, отгоняют с водяным паром, из дистиллята извлекают эфиром 1,8 *г* 3-трифторметил-N-монометиланилина

т. кип. 59—61°/6 *мм*. К 18,9 *г* **III** в 70 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 22—30° 16 *г* Br_2 в 30 *мл* лед. CH_3COOH, нагревают 2 часа при 55—60°, фильтрат упаривают до 1/3, получен бромгидрат 4-бром-**III**, выход 18 *г*, т. пл. 175—176°, из которого обработкой содой выделяют свободное основание, выход 49,3%, т. кип. 125—128°/9 *мм*. 19,6 *г* 3-трифторметил-4-хлоранилина и 42,6 *г* CH_3J кипятят 3 часа, получают 3-трифторметил-4-хлор-N-монометиланилин (**IV**), выход 70%, т. кип. 91—95°/7 *мм*. 21 *г* **IV**, 42,6 *г* CH_3J, 12 *г* NaOH, 32 *г* CH_3OH нагревают 10 час. в автоклаве при 200—210°, отгоняют с паром, извлекают эфиром, разгонкой выделяют фракцию с т. кип. 90—102°/7 *мм*, которую кипятят с равным кол-вом $(CH_3CO)_2O$, извлекают эфиром 4-хлор-III (**V**), выход 50%, т. кип. 96—98°/7 *мм*; приведены кривые ИК-спектров **IV** и **V**. 4,2 *г* 3-фтор-N,N-диметиланилина, 5,3 *г* кетона Михлера (**VI**), 3 *г* $POCl_3$ и 10 *мл* толуола нагревают 2 часа при 100—110°, отгоняют с паром, остаток обрабатывают разб. HCl, высаливают I, очищ. растворением в безводн. спирте, выход 2,8 *г*, т. пл. 80—83°; лейкооснование **I**, т. пл. 212—213°. 4,5 *г* **V**, 5,3 *г* **VI**, 30 *мл* C_6H_6 кипятят, добавляют 0,5 *г* Na, кипятят 15 час., аналогично **I** выделен II, выход 2,3 *г*, т. пл. 86—87°; лейкооснование **II**, т. пл. 123—124°.

Л. Яновская

46861. **Ферроцен. Новое металлоорганическое соединение. Рауш, Вогел, Розенберг** (Ferrocene: a novel organometallic compound. Rausch Marvin, Vogel Martin, Rosenberg Harold), J. Chem. Educ., 1957, 34, № 6, 268—272 (англ.)

Обзор. Библ. 51 назв.

46862. **Геометрические изомеры замещенных ферроценов. Райнхарт, Моц** (Geometrical isomers in substituted ferrocenes. Rinehart K. L., Jr, Motz K. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 34, 1150 (англ.)

Взаимодействием 1,1′-диметилферроцена с $(CH_3CO)_2O$ и $AlCl_3$ получена смесь двух стереоизомерных 2,2′-диацетил-1,1′-диметилферроценов: (*цис*-**I**), т. пл. 84—86°, (*транс*-I), т. пл. 102—103°; и двух стереоизомерных 3,3′-диацетил-1,1′-диметилферроценов: (*цис*-**II**), т. пл. 73—73,5°, (*транс*-**II**), т. пл. 130—131°. Стереоизомеры

Iа,б IIа,б

предварительно условно обозначены «*цис*» и «*транс*», хотя в действительности они ближе к *мезо*-соединениям (Ia, **IIa**, R = H, R′ = $COCH_3$) и *рац*-соединениям (Iб, IIб R = $COCH_3$, R′ = H). УФ- и ИК-спектры стереоизомеров в CS_2 идентичны. *Цис*- и *транс*-**II** гидрированы до стереоизомерных 3,3′-диэтил-1,1′-диметилферроценов. *Транс*-I восстановлен до *транс*-2,2′-диэтил-1,1′-диметилферроцена (**III**). ИК-спектры полученных тетразамещ. ферроценов сходны со спектрами соответствующих тризамещ. ферроценов (РЖХим, 1958, 36294). ИК-спектр **III** идентичен со спектром смеси стероизомерных 2,2′-диэтил-1,1′-диметилферроценов, полученной из 2-этил-1-метилциклопентадиена.

Н. Волькенау

46863. **Получение и свойства некоторых алкилсиландейтеридов. Пономаренко В. А., Егоров Ю. П., Взенкова Г. Я.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, № 1, 54—58

Восстановлением алкилсиланхлоридов действием LiD в условиях, описанных ранее (см. РЖХим, 1954, 10550; 1955, 45956), синтезированы алкилсиландейтериды (АСД) (приведены исходное в-во, кол-во в *г*, кол-во LiD в *г*, р-ритель, кол-во в *мл*, АСД, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): Cl_3SiCH_2Cl, 60, 8, диоксан, 60, D_3SiCH_2Cl, 28, 30,5, 1,4160, 0,9630; *n*-$C_6H_{13}SiCl_3$, 33, 9,5, $C_4H_9OC_4H_9$, 50, *n*-$C_6H_{13}SiD_3$ (**I**), 54, 114, 1,4123, 0,7389; $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$, 30, 10, диоксан, 60, $D_3SiCH_2CH_2SiD_3$ (**II**), 55, 47, 1,4107, 0,7424; $(C_2H_5)_2SiCl_2$, 40, 9, диоксан, 60, $(C_2H_5)_2SiD_2$ (**III**), 76, 55, 1,3916, 0,7005; $(C_2H_5)_3SiCl$, 31, 4, $C_4H_9OC_4H_9$, 50, $(C_2H_5)_3SiD$ (**IV**), 31, 107, 1,4117, 0,7372. Уд. вес АСД значительно выше уд. веса соответствующих алкилсилангидридов. Приведены спектры комб. расс. **I—IV**. Установлено, что частоты валентных колебаний Si—D расположены в области 1530—1570 $см^{-1}$ и понижаются с уменьшением числа атомов D у Si. Рефракция связи Si—D составляет 3,23 *мл/мол*.

И. Цветкова

46864. **Синтез парааминосалициловой кислоты с меченым углеродом. Танака, Ютака**, Гэнсирёку когё, Nucl. Engng, 1957, **3**, № 11, 28—32 (японск.)

n-Аминосалициловая-[$C^{14}OOH$] к-та (**I**) получена двумя способами. Метод А: *о*-аминофенол (**II**) О- и N-ацетилируют, нитруют и полученный 5-нитро-O,N-диацетил-2-аминофенол омыляют. 5-нитро-2-аминофенол (**III**) действием $KC^{14}N$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, Na_2CO_3 превращают в нитрил-[C^{14}] *n*-нитросалициловой к-ты, выход 43—65% (на **II**), после омыления и гидрирования над Pt при 20° получают **I**; $KC^{14}N$ получают из $BaC^{14}O_3$ путем нагревания 4 часа с Zn-пылью и K в токе NH_3 при 650°, выход ~100%. Метод Б: 2-ацетаминофенол нитруют до 5-нитро-2-ацетаминофенола, омыляют, полученный **III** по Зандмейеру превращают в 5-нитро-2-бромфенол, который обрабатывают C_4H_9Li и $C^{14}O_2$ (из $BaC^{14}O_3$) в спец. приборе. Приведена схема последнего и схема прибора для получения $KC^{14}N$ из $BaC^{14}O_3$.

Н. Швецов

46865. **Синтез меченного C^{14} 1,2,3,4,11,11-гексахлор-1,4,5,8,9,10-гексагидро-1,4,-*эндо*-5,8-*эндо*-диэндометиленнафталина (изодрина). Брукс** (Synthesis of ^{14}C-labelled 1:2:3:4:11:11-hexachloro-1:4:5:8:9:10-hexahydro-1:4-*endo*, *endo*-5:8-diendomethylene-naphthalene («isodrin»). Brooks G. T.), Chemistry and Industry, 1958, № 7, 194 (англ.)

Пиролизом адипиновой-[1,6-C_2^{14}] к-ты (радиоактивность 0,1 *мкюри*) с $Ba(OH)_2$ получен циклопентанон-[1-C^{14}], восстановленный $NaBH_4$ до циклопентанола-[1-C^{14}]; последний дегидратацией H_3PO_4 превращен в циклопентен-[1-C^{14}], который при бромировании дал 1,2-дибромциклопентан-[1-C^{14}] (**I**). Дегидробромированием **I** превращен в циклопентадиен-[1-C^{14}] (**II**). Конденсацией **II** с избытком 1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-[2,2,1]-гептадиена-2,5 получен инсектицид изодрин-[7-C^{14}] [или 6-C^{14}), выход 7%, радиоактивность теоретич.

И. Цветкова

46866. **Синтез α,β-димеркаптопропионовой кислоты, содержащей радиоактивную серу. Силаев А. Б., Несмеянов А. Н., Федосеев В. М., Кондакова Н. В.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2871—2873

Прямым сульфгидрированием $BrCH_2CHBrCOOH$ (**I**) действием $NaS^{35}H$ (**II**) синтезирована 2,3-димеркаптопропионовая к-та -S^{35} (**III**). Показано отсутствие изотопного обмена между **II** и Na-солью **III** при 55° за 18 час. в среде CH_3OH. **I**, т. пл. 62—63°, получена с выходом 73% бромированием аллилового спирта в эфире с последующим окислением $BrCH_2CHBrCH_2OH$ горячей HNO_3. **II** получен насыщением CH_3ONa (из 2,12 моля Na и 1 *л* CH_3OH) сухим H_2S^{35}. К р-ру **II** (*а* 40 *мкюри*) прибавляют при перемешивании 0,39 моля **I**, через 10 дней (20°) смесь подкисляют конц. HCl, р-р упаривают до 300—350 *мл* (т-ра бани 60°), разбавляют вдвое водой, экстрагируют эфиром, при разгонке в вакууме $6 \cdot 10^{-3}$—$8 \cdot 10^{-3}$ *мм* выделено 12 *г* метилового эфира **III**, т. кип. 45°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5227; и 30 *г* **III** (выход 30%), т кип. 60°/0,025 *мм*, т. пл. 72—73° (из хлф.), *а* $2{,}5 \cdot 10^5$ *имп/мин/г*.

Г. Анорова

46867 Д. **Гидрирование алюмогидридом лития карбонильных соединений ряда циклобутана, циклопентана и пинана. Баргебур** (Hydrogénations par l'hydrure de lithium-aluminium de dérivés carbonyles des séries du cyclobutane, du cyclopentane et du pinane. Bargeboer Alin. Thèse doct. Univ. Paris, Fac. pharm. Univ. Paris. Paris, Dactylo-Sorbonne, 1957, 110 p., ill.) (франц.)

46868 Д. **Исследование в области каталитической гидроконденсации окиси углерода с *н*-пентенами и циклопентеном и их изомерных превращений. Ордян М. Б.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1958.

46869 Д. **Гомолитическое алкилирование ароматического ядра. Мелькановицкая С. Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии АН УзССР, Ташкент, 1958

См. также разделы: *Промышленный органический синтез и Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения алифатич. 46601, 46603, 47911, 47955, 48913, 48955; алициклич. 45651, 46586; ароматич. 45649, 46588, 46593, 46612, 46614, 46615, 46617, 46619, 46620, 46622—46624, 47835—47837, 47904, 47914, 47915, 48914; гетероциклич. 45653, 46602, 47833, 47834, 47902, 47903, 48910; элементорганич. 46231, 46596, 47866.

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

46870. Углеводы. **Херст** (Carbohydrates. Hirst E. L.), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 214—244 (англ.)

Обзор. Библ. 37 назв.

46871. Два новых моноацетата глюкозы, по-видимому, 6-ацетил-α- и β-D-глюкоза и сравнение метаболизма глюкозы, ацетилглюкозы и 6-метилглюкозы. Ривс, Коулсон, Эрнандес, Блоуин (Two new glucose monoacetates, apparently 6-O-acetyl-α-and β-D-glucose, and a comparison of the metabolism of glucose, acetylglucose and 6-O-methylglucose. Reeves Richard E., Coulson Roland A., Hernandez Thomas, Blouin Florine A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 22, 6041—6043 (англ.)

Из глюкозы (I) ацетилированием в C_5H_5N (4 часа, ~20°) после отделения избытка I и упаривания получен сиропообразный остаток, из которого фракционированием на колонке с целлюлозой получены моноацетаты I: с высоким уд. вращением (IIа) и низким уд. вращением (IIб), по-видимому α- и β-аномеры, что подтверждает расчет 2 A по Хадсону; **IIа**, т. пл. 150—152°, $[\alpha]^{25}D$ +90° (через 2 мин.) (*c* 1,6; вода); **IIб**, т. пл. 148—149°, $[\alpha]^{25}D$ +22° (через 2 мин.) (*c* 1; вода). **IIа** и **IIб** мутаротируют в водн. р-рах, конечное значение $[\alpha]^{25}D$ +51° (*c* 1; вода). **IIа** частично превращается в **IIб** при перекристаллизации из воды и ацетона. **IIб** полностью превращается в **IIа** при перекристаллизации из уксусной к-ты. Изучен метаболизм **IIа** и **IIб** в сравнении с I и 6-метилглюкозой (III) у молодых аллигаторов. Показано, что исчезновение **I, IIа** и **IIб** в крови протекает быстрее по сравнению с **III**.

А. Юркевич

46872. Синтез хлоргидрата D-гулозамина. Тарасейская, Джинлоз (The synthesis of D-gulosamine hydrochloride. Tarasiejska Zofia, Jeanloz Roger W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4215—4218 (англ.)

Синтезирован кристаллический хлоргидрат найденного недавно в стрептотрицине и стрептолине «В» D-гулозамина (I), исходя из 2-ацетамидо-2-дезокси-4,6-бензилиден-α-D-галактопиранозида (II) и получен ряд кристаллических производных I. Обращение конфигурации у $C_{(3)}$ не удалось произвести у 3-метансульфонильного производного II, но оно прошло нормально после отщепления бензилиденной группы. α-D-метил-2-ацетамидо-2-дезокси-4,6-бензилиден-3-метансульфонилгалактопиранозид (III) получен из II с выходом 86%, т. пл. 205—207° (разл.) или 219—220° (при быстром нагревании до 210°), $[\alpha]^{24}D + 169 \pm 1°$ (*c* 1,12; хлф.). 2-дезокси-2-ацетамидо-3-метансульфонил-α-D-метилгалактопиранозид (IV) получен отщеплением бензилиденного остатка от III 60%-ной CH_3COOH; т. пл. 179—180° (разл.), $[\alpha]^{23}D + {} + 132 \pm 1°$ (*c* 0,88; метанол); 4,6-диацетат IV, т. пл. 163—164°, $[\alpha]^{24}D + 96 \pm 2°$ (*c* 0,83; хлф.). Метил-2-ацетамидо-3,4,6-триацетил-2-дезокси-α-D-гулопиранозид (V). Р-р 1 *г* IV и 0,9 *г* ацетата Na нагревали 40 час. в 25 *мл* 95%-ного метилцеллозольва, остаток после отгонки р-ра ацетилировали и хроматографией хлороформного р-ра на SiO_2 выделили V, выход 56%, т. пл. 123—124°, $[\alpha]^{21}D + 76 \pm 1°$ (*c* 0,91; хлф.). **V** омылен метилатом Ba в 2-ацетамидо-2-дезокси-α-*D*-метилгулопиранозид (VI), выход 72%, т. пл. 79—82° (из ацетона+эфир), $[\alpha]^{25}D + {} + 72 \pm 1°$ (*c* 0,74; CH_3OH). Нагреванием на водяной бане **VI** с 2 н. HCl (к-та) получен **I**, выход 66%, т. пл. 150—170° (разл.; из водн. сп.), $[\alpha]^{22}D + 6°$ (10 мин.), $- 18 \pm 1°$ (36 час.; *c* 0,90; вода), дает положительную нингидринную р-цию. Конденсацией **I** с 2-оксинафтальдегидом получена 2-дезокси-2-(2′-оксинафтилиденамино)-D-гулоза, выход 44%, т. пл. 186—188° (разл.), $[\alpha]_{5461}^{23} - 150 \pm 5°$ (*c* 0,60; метилцеллозольв). Получены также 2-ацетамидо-4,6-бензилиден-2-дезоксиметилгулопиранозид, т. пл. 111—114°, $[\alpha]^{25}D + 71 \pm 2°$ (*c* 0,90; CH_3OH) и 2-ацетамидо-2-дезокси-1,3,4,6-тетраацетил-D-гулопираноза, $[\alpha]^{24}D + 51 \pm 1°$ (*c* 1,08; хлф.).

Е. Каверзнева

46873. Синтезы аминосахаров. VIII. N-замещенные D- и L-глюкозамины. Кун, Бистер (Aminozucker-Synthesen VIII. N-substituierte D- und L-Glucosamine. Kuhn Richard, Bister Waltraut), Liebigs Ann. Chem., 1957, 602, № 1-3, 217—227 (нем.)

Конденсацией D- и L-арабинозы (**I** и **II**) с аминами и HCN получены аминонитрилы, которые при гидрировании дали D- и L-глюкозамины с сохранением N-заместителей. N-бензил-D-глюкозаминонитрил (**III**) получали из **I** по методу, разработанному для L-изомера (РЖХим, 1956, 65036; 1958, 1410) выход 81—86%, т. пл. 130—131° (из абс. сп.), $[\alpha]^{24}D + 38° \rightarrow + 1°$ (6 дней; *c* 1,0; CH_3OH). из **III** гидрированием над PdO в солянокислом р-ре получен хлоргидрат D-глюкозамина. Из маточного р-ра взаимодействием с CH_3COONa и 2-оксинафтальдегидом получили шиффово основание (ШО) D-маннозамина, т. пл. 196—199°. Аналогичным образом из **II** получили ШО L-маннозамина, т. пл. 195—196°; хлоргидрат т. пл. 175—177° (разл.). Синтезированы также N-изопропил-L-глюкозаминонитрил, выход 62%, т. пл. 110—112°, $[\alpha]^{23,25}D - 39{,}2°$ (*c* 5,0; 1 н. HCl); N-изопропил-L-глюкозаминокислота, $[\alpha]^{21}D - 5{,}4$ (*c* 5,0; вода); хлоргидрат N-изопропил-L-глюкозамина, т. пл. 183—184° (разл.) $[\alpha]^{21}D - {} - 95° \rightarrow - 83°$ (5 час.; *c* 1,0; вода); хлоргидрат N-фенил-L-глюкозамина (частично гидратированный), т. пл. 97°. Взаимодействием **I** с р-ром глицинэтилового эфира в спирте в присутствии NH_4Cl, затем с HCN, получили N-карбэтоксиметил-D-глюкозаминонитрил, выход 60%, т. пл. 103—105°, образовавший при гидрировании N-карбоксиметил-D-глюкозамин, выход 33% (разл. при 130°), $[\alpha]^{20}D + 92° \rightarrow + 80°$ (3 часа; *c* 1,0; вода) Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 1415.

Г. Зарубинский

46874. Дитиоацетали D-глюкуроновой кислоты и 2-амино-2-дезокси-D-галактозы. Вулфром, Оне-

дера (Dithioacetals of D-glucuronic acid and 2-amino-2-deoxy-D-galactose. Wolfrom M. L., Onodera K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 17, 4737—4740 (англ.)

Взаимодействием суспензии 3 *г* 3 : 6-D-глюкуронлактона (I) в 3 *мл* конц. HCl-к-ты с 3 *мл* этантиола (II) при 0° и последующей нейтр-цией NaOH в C_3OH получено 1,58 *г* моногидрата диэтилдитиоацеталя (ЭТА) D-глюкуроната Na (III), т. пл. 115—118°, $[\alpha]^{26}D - 37°$ (*c* 4,1; вода); безводн. III, т. пл. 115—118°. Взаимодействием 10 *г* I в 1 н. HCl-CH_3OH с 15 *мл* II (~ 20°) получено 0,53 *г* ЭТА 3 : 6-D-глюкуронлактона (**IV**), т. пл. 141—143° (из абс. сп.), $[\alpha]^{25}D + 169°$ (*c* 1,1; сп.); триацетат IV, т. пл. 113—114° (из сп.), $[\alpha]^{25}D + 58°$ (*c* 4,1; хлф.). Последний с CH_3OH-NH_3 образовал ЭТА D-глюкуронамида, т. пл. 131—132°, $[\alpha]^{23}D - 33°$ (*c* 0,4; вода). Аналогично синтезированы ЭТА 2-амино-2-дезокси-D-галактозы, т. пл. 155—157° (из сп.), $[\alpha]^{30}D + 24°$ (*c* 0,44; вода), и ЭТА 2-ацетамидо-2-дезокси-D-галактозы, т. пл. 163—165° (из этилацетата), $[\alpha]^{30}D - 32°$ (*c* 0,53; сп.). Тетраацетат последнего, т. пл. 137—139°, $]\alpha]^{30}D - 17°$ (*c* 0.71; хлф.). Г. Зарубинский

46875. **О некоторых лауриновых эфирах сахарозы. Неббия** (Su alcuni esteri laurilici del saccarosio. Nebbia Giorgio), Ann. chimica, 1957, **47**, № 11, 1280—1285 (итал.)

Описан метод получения смеси моно-, ди- и трилауратов сахарозы. К р-ру 100 ммолей сахарозы (I) в 500 *мл* C_5H_5N прибавляют $C_{11}H_{23}COCl$ (II) в 50—200 *мл* $CHCl_3$, упаривают в вакууме досуха, остаток обрабатывают водой и эфиром; в обеих фазах посредством титрования, числа омыления и $[\alpha]D$ определяют содержание продуктов р-ции (приведены число ммолей взятого в р-цию II, не вступившей в р-цию I, а также полученных моно-, би- и трилаурата I): 33, 76, 15, 9, —; 66, 67, —, 33, —; 100, 51, —, 49, —; 150, 42, —, 22, 35; 200, 32, —, —, 67. С. Завьялов

46876. **Прямое превращение формазанов сахаров в тетразолиевые соединения. Мештер, Мешмер** (Direct conversion of sugar formazans into tetrazolium compounds. Mester L., Messmer A.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3802—3803 (англ.)

1′,5′-дифенил-D-галактоформазан (0,42 *г*) в этилацетате при обработке N-бромсукцинимидом (I) (0,5 *г*) при 20° быстро превращается в соответствующее тетразолиевое соединение, выход 81%, масло, $[\alpha]^{20}D + 19,1°$ (сп.), дающее при ацетилировании 5-галактопентаацетоксипентил-2,3-дифенилтетразонийбромид (0,3 *г*), т. пл. 233—234° (из абс. сп.), $[\alpha]^{20}D + 43,5°$ (сп.), идентичный с продуктом дегидрогенизации пентаацетил-1′,5′-дифенил-D-галактоформазана эквивалентным кол-вом I. В. Зеленкова

46877. **Доказательство структуры β-D-метилфруктофуранозида, полученного ферментативно из сахарозы и метанола. Бейкон, Белл** (A proof of the structure of methyl β-D-fructofuranoside prepared enzymically from sucrose and methanol. Bacon J. S. D., Bell D. J.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3581—3585 (англ.)

При действии инвертазы дрожжей (И) на сахарозу в присутствии CH_3OH, кроме гидролиза, происходит, вероятно, *транс*-фруктозилирование (ТФ) с образованием β-D-метилфруктофуранозида (I), причем оба процесса катализирует один и тот же фермент И. Строение I доказано окислением $NaJO_4$ (поглощается 1 моль окислителя), выделением глицерозазона из продуктов окисления и получением из I 2,3;-4,5-диизопропилиденфруктофуранозы. Изучено влияние условий на соотношение р-ций гидролиза и ТФ. В γ-метилфруктозидной смеси (Purves, Hudson, J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 708) И действует только на компонент, соответствующий I (R_f 0,39; бутанол-CH_3COOH); второй компонент (R_f 0,45) при этом не изменяется. В. Зеленкова

46878. **Конфигурация глюкозидной связи в олигосахаридах. V. Сахарозная связь в раффинозе и стахиозе. Митра, Перлин** (The configuration of glycosidic linkages in oligosaccharides. V. The sucrose linkage in raffinose and stachyose. Mitra A. K., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 10, 1079—1083 (англ.)

Для доказательства наличия остатка сахарозы (I) в олигосахаридах (ОС) — раффинозе (II) и стахиозе (III), использован факт избирательного окисления спирт. р-ром периодата *цис*-α-гликольных групп остатков α-D-глюкопиранозы в II и III по сравнению с *транс*-α-гликольной группой остатка фруктофуранозы в I. Глюкозидная связь в продуктах окисления ОС расщеплена действием Na_2CO_3 и выделена I. Таким образом доказано строение II как 6-α-D-галактопиранозил-I и III как α-D-галактопиранозил-(1 → 6)-α-D-галактопиранозил-(1 → 6)-I. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 36312. А. Юркевич

46879. **О летучих компонентах серой амбры. Сообщение 3. Выделение-γ-циклогомогераниола из серой амбры и его идентификация. Синтез 1,1-диметил-2-(β-оксиэтил)-3-метиленциклогексана (γ-циклогомогераниола) и 1,1-диметил-2-(γ-оксипропил)-3-метиленциклогексана. Зейдель, Штоль** (Über die flüchtigen Bestandteile des grauen Ambra. 3. Mitteilung. Isolierung und Identifizierung von γ-Cyclohomogeraniol im grauen Ambra. Synthese von 1,1-Dimethyl-2-(β-hydroxyäthyl)-3-methylen-cyclohexan (γ-Cyclohomo-geraniol) und 1,1-Dimethyl-2-(γ-hydroxypropyl)-3-methylen-cyclohexan. Seidel C. F., Stoll M.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1990—1998 (нем.)

Летучая некетонная фракция (I) серой амбры содержит в основном γ-циклогомогераниол (II), который был синтезирован восстановлением циклогомоцитраля (III), полученного бекмановской перегруппировкой оксима α-ионона (IV). Восстановлением 1,1-диметил-2-(β-карбоксиэтил)-3-метиленциклогексана (V) посредством $LiAlH_4$ получен 1,1-диметил-2-(γ-оксипропил)-3-метиленциклогексан (VI). Описаны также безуспешные попытки синтеза α- и γ-циклогомогеранилбромидов из α- и γ-дигидроионона и α-циклогомогераниевой к-ты из хлорангидрида циклогераниевой к-ты. 0,25 *г* I с т. кип. 115—130°/12 *мм* и 0,063 *г* I с т. кип. 125—140°/12 *мм* (см. сообщение 2, Ruzicka L., Seidel F. C., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 1285) обрабатывают 1,3 *г* триэтилбората, непрореагировавшие продукты отгоняют, остаток кипятят 10 мин. с 0,1 *г* KOH в 0,5 *мл* CH_3OH, получают 0,095 *г* фракции с т. кип. 125—127°/12 *мм*, которая, судя по данным газовой хроматографии, содержит наряду с II еще одно неидентифицированное в-во. К р-ру 50 *г* неочищ. **IV** в 400 *мл* $CHCl_3$ добавляют 51 *г* PCl_5 (5°, 1 час 20 мин.), перемешивают 2 часа при охлаждении, добавляют лед и воду, продукт р-ции (101 *г*) в 500 *мл* 10%-ной H_2SO_4 подвергают перегонке с паром (1 час). После обработки дистиллята выделяют разгонкой фракцию с т. кип. 85—93°/12 *мм* (6,3 *г*), из которой получают семикарбазон III (IIIa), выход 5 *г*, т. пл. 168—169° (из сп.). 7,6 *г* IIIa и 15 *г* фталевой к-ты перегоняют с паром, из дистиллята эфиром извлекают III, выход 8,6%, считая на IV, $n^{20}D$ 1,4783, d_4^{20} 0,9377. 4 *г* III восстанавливают $LiAlH_4$ (0,45 *г*) в эфире (кипячение 1 час) до α-циклогомогераниола (VII), выход 95%, т. кип. 115—116°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4862, d_4^{20} 0,9350; аллофанат, т. пл. 136—137°. 3,5 *г* **VII**, 7 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1,5 *г* CH_3COOK кипятят 3 часа, получают ацетат **VII** (**VIIa**), выход 99%, т. кип. 117—119°/12 *мм*. Р-р 4,1 *г* **VIIa** в 15 *г* лед. CH_3COOH насыщают при 12° HCl (га-

зом), выдерживают 12 час., вводят еще HCl и выдерживают 24 часа в закрытом сосуде при 5°, выделяют хлоргидрат VIIa (VIII), выход 90,4%. 4 *г* VIII и 9 *г* лаурата K в 10 *мл* абс. ксилола перемешивают 2 часа при 150°, отгоняют 6 *мл* ксилола (45 мин.), из остатка эфиром извлекают смесь циклогомо-α, (β), γ-геранилацетатов (IX), выход 99%, т. кип. 116—118°/11 *мм*. Омыление 3,4 *г* IX (1,27 *г* KOH, 35 *мл* CH_3OH, 1,5 *мл* воды, 20°, 15 час.) приводит к смеси циклогомо-α, (β), γ-гераниолов, выход 99%, т. кип. 115—117°/11 *мм*, из которой выделяют аллофанат II (1,1 *г*), т. пл. 150—151° (плавится без депрессии с аллофанатом природного II, т. пл. 154—155°); аллофанат VII, т. пл. 139—140° (0,05 *г*), и аллофанаты с т. пл. 148—149° (0,66 *г*) и 146—147° (0,64 *г*). 1,04 *г* аллофаната II обрабатывают $LiAlH_4$ (0,4 *г*) в тетрагидрофуране (кипячение 2 часа), выделяют II, выход 93%, т. кип. 116—117°/13 *мм*, $n^{22}D$ 1,4870, d_4^{22} 0,9330. ИК-спектры природного и синтетич. II близки. 0,3 *г* V восстанавливают $LiAlH_4$ (0,2 *г*) до VI, выход 0,27 *г*, т. кип. 122—123°/12 *мм*.

Л. Бергельсон

46880. Реакции моноокиси лимонена. Синтез карвона. Линдер, Гринспан (Reactions of limonene monoxide. The synthesis of carvone. Linder Seymour M., Greenspan Frank P.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 949—951 (англ.)

Описан синтез L-карвона (I) из D-лимонена (II) путем пиролиза диацетата (III) лимоненгликоля (IV) до ацетата (V) карвеола (VI) с последующим окислением VI посредством CrO_3 или путем окисления IV *трет*-бутилхроматом (VII). К р-ру VII (из 59 *г* CrO_3 и 168 *мл* *трет*-C_4H_9OH) в 220 *мл* C_6H_6 добавляют 100 *г* IV в 800 *мл* C_6H_6 (25—30°, 2 часа). К смеси добавляют при ⩽25° последовательно 600 *мл* воды, 120 *г* гидрата $(COOH)_2$ и 600 *мл* 20%-ной H_2SO_4. Полученный оксикетон, $C_{10}H_{16}O_2$ (VIII) (выход 44%) превращают в некристаллич. семикарбазон, который подвергают перегонке с паром, поддерживая pH 0,9—1,0 добавлением 20%-ной H_2SO_4. Из дистиллята выделяют I, выход 15%. Оксим VIII (не кристаллизуется) кипятят 1 час с 5%-ной $(COOH)_2$, после чего смесь перегоняют с паром. Из дистиллята выделяют продукт (выход 20%), содержащий, судя по ИК-спектру, ~50% I. Попытки дегидратации VIII дали отрицательный результат. Р-р 463,7 *г* моноокиси II в 1,4 *л* CH_3COOH кипятят 4 часа, выдерживают 72 часа при 20°, р-ритель отгоняют и выделяют моноацетат IV, выход 93%. 633,8 *г* моноацетата IV и 1265 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 7 час., оставляют на 50 час. при 20°, CH_3COOH и избыток $(CH_3CO)_2O$ отгоняют и получают III, выход 88,4%. Р-р 50 *г* IV в 250 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2,5 часа, выливают в воду, после омыления $(CH_3CO)_2O$ извлекают эфиром III, выход 92,5%. 544 *г* III (чистота 77%, судя по числу омыления, содержит 10% дигидрокварвона (IX)) подвергают пиролизу при 347—361° (2,5 часа) в колонке со стеклянной насадкой, продукт р-ции обрабатывают $NaHCO_3$ для удаления к-т; получают V, выход 92 *г*, т. кип. 83—90°/3,5 *мм*. Омылением 29,1 *г* V (кипячение 1,5 часа с NaOH в CH_3OH) получают VI, выход 12 *г* (содержит 32% IX). Окислением VI CrO_3 в CH_3COOH при охлаждении получают I с выходом 75% (считая на прореагировавший VI). 550 *мл* 1,9 н. HCl в эфире добавляют к 150 *г* моноокиси II (чистота 92%), смесь выдерживают 3 часа при 20°. После отгонки эфира получают хлоргидрин II (X), выход 91%. Попытки синтезировать I путем дегидратации или дегидрохлорирования X не удались.

Л. Бергельсон

46881. Действие тетраацетата свинца на *dl*-α-терпинеол. Аратани, Мацуура (Action of read tetraacetate on *dl*-α-terpineol. Aratani Takaaki, Matsuura Tamon), J. Sci. Hiroshima Univ., 1956, A20, № 1, 55—60 (англ.)

При окислении *dl*-α-терпинеола (I) тетраацетатом Pb в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ (2,5 часа, 65°) получена смесь моно- и диацетатов *dl*-*транс*-собрерола (II моноацетат) и ацетата I. При омылении соответствующих фракций образуются *dl*-α-терпинеол и *dl*-*транс*-собрерол, т. пл. 130—130,5°. При перегонке (10 *мм*) или обработке фталевым ангидридом II частично превращается в *dl*-пинол; дибромид, т. пл. 93—93,5°.

В. Черкаев

46882. О реакциях α- и β-производных пинена, содержащих спиртовую функцию в α-положении бутанового цикла. Кергомар (Sur les réactions des dérivés des pinènes α et β ayant une fonction alcool en α du cycle butanique. Kergomard A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 10, 1161—1166 (франц.)

При действии р-ра HBr (84 *г*) в CH_3COOH (177 *г*) на нопиновую к-ту (I) на холоду образуется бромкислота (II), т. пл. 170° (из хлф.-петр. эф.), [α] (здесь и далее при использовании света с λ 578 *мμ*) —57,10° (*c* 2,625; хлф.), —64° (*c* 0,869; хлф.). Обработка II 2 н. CH_3OK привела к перилловой к-те (III), т. пл. 129—130° (из разб. сп.); [α] —79,6° (*c* 4; сп.). Действием разб. H_2SO_4

$(CH_3)_2CBr$—⟨⟩—COOH II   COOCH₃ VIa   COOCH₃ VIб

на Na-соль I получена дигидрокуминовая к-та (IV), т. пл. 130—131°, оптически неактивна. На основании этих данных и изучения ИК-спектров подтверждена структура III и IV и предложена новая ф-ла для II. Для р-ции I с HBr предложен механизм анионотропной перегруппировки с раскрытием циклобутанового кольца. В отличие от I метиловый эфир пиноловой к-ты (V) не реагирует с HBr в CH_3COOH. При действии р-ра PBr_3 в пиридине на V проходит экзотермич. р-ция и образуется метиловый эфир пинокамфоленовой к-ты (VI). На основании ИК-спектра VI, а также спектра комб. расс. света и результатов озонирования (образование CH_2O) автор считает, что VI представляет собой смесь двух изомеров: общепринятого с эндоциклич. двойной связью (VIa) и с экзоциклич. двойной связью (VIб).

Л. Яновская

46883. Синтез-4-изопропил-1-метилбицикло-[3,1,0]-гексен-3-она-2, изомера умбеллулона. Смит, Истман (The synthesis of 4-isoprropyl-1-methylbicyclo [3,1,0]-3-hexenon-2 an isomer of umbellulone. Smith Howard E., Eastman Richard H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 20, 5500—5505 (англ.)

С целью подтверждения строения умбеллулона (I) синтезирован 4-изопропил-1-метилбицикло-[3,1,0]-гексен-3-он-2 (II), изомер I, УФ-спектр которого практически не отличается от спектра I. Конденсацией диазометилизопропилкетона (III) с метилметакрилатом (IV) получают 4-карбометокси-3-изобутирил-4-метилпиразолин-1 (IIIa), образующий при пиролизе смесь (V) *цис*- и *транс*-2-изобутирил-1-метилциклопропанкарбоновых к-т, из которой после омыления выделяют *транс*-кислоту (VI). Строение VI подтверждено окислением до *транс*-1-метилциклопропандикарбоновой-1,2 к-ты (VII) и *транс*-1-метил-2-(2-окси-2-метилпропионил)-циклопропанкарбоновой-1 к-ты (VIII), переходящей в VII при обработке HJO_4. При действии $SOCl_2$ VI превращается в хлорангидрид (IX), тогда как *цис*-изомер VI дает еноллактон (не выделен, строение установлено по ИК-спектру). Конденсация IX с $(CH_3)_2Cd$ (X) приводит к *транс*-1-ацетил-2-изобутирил-1-метилциклопропану (XI), который при обработке водн. NaOH переходит в II. Когда IIIa выдерживают 7 дней при 20°, выделяют, наряду с V, метиловый эфир (XII) 4-карбокси-3-изобутирил-4-метилпиразолина-2 (XIII). При пиролизе XIII и последующем омылении получают 2,6-диметил-5-кетогептен-2-овую к-ту (XIV).

К охлажд. р-ру 0,58 моля CH_2N_2 в 600 *мл* эфира добавляют за 30 мин. эфирный р-р 0,132 моля $(CH_3)_2$-CHCOCl (XV), перемешивают 2 часа при 20°, получают III, т. кип. 72—73°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,4721, d_4^{20} 0,973. К 0,396 моля III в 200 *мл* эфира добавляют 0,54 моля IV (60°, 2 часа с отгонкой эфира), смесь нагревают 2 часа при 60°, 1 час при 85—90° (выделение N_2) и перегоняют при 2 *мм*; получают **V**, выход 35% (считая на XV). Разгонкой V выделяют 2 фракции с т. кип. 76°/4 *мм* и 80°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4482, d_4^{20} 1,008. Из метилового эфира V получают семикарбазон с т. пл. 174—175° (из воды). 42 *г* V и 15 *г* NaOH в 100 *мл* воды кипятят 1 час, выделяют **VI**, выход 15,4 *г*, т. пл. 56—57° (из петр. эф.). 13 *г* $SOCl_2$ и 10 *г* **VI** в 200 *мл* C_6H_6 кипятят 45 мин., получают **IX**, выход 71%, т. кип. 63°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4672. 5,75 *г* $KMnO_4$ и 1,5 *г* **VI** в 75 *мл* воды кипятят 1 час, смесь насыщают SO_2, экстрагируют эфиром (13 час.), продукт обрабатывают $CHCl_3$. Из фракции, нерастворимой в $CHCl_3$, кристаллизацией из C_6H_6-ацетона и возгонкой при 120°/1 *мм* выделяют VII, выход 12%, т. пл. 171—172,5° (из этилацетата-гексана). $CHCl_3$-экстракт упаривают, получают **VIII**, выход 52%, т. пл. 110—111° (из бзл.-ацетона и гексана-ацетона). 1 *г* $HJO_4 \cdot 2H_2O$ и 0,35 *г* **VIII** в 25 *мл* воды выдерживают 12 час., непрерывной экстракцией эфиром извлекают VII, выход 54%. К р-ру **X** (из 6,2 *г* $CdCl_2$) в C_6H_6 добавляют быстро бензольный р-р **IX**, кипятят 30 мин., разгонкой продукта р-ции выделяют неочищ. XI, выход 66%, т. кип. 74—78°/2 *мм* (содержит примесь IX) и *транс*-1-ацетил-1-метил-2-(1-окси-1,2-диметилпропил)-циклопропан, выход 19%, т. кип. 95—97°/2 *мм*, $n^{21}D$ 1,4662. 2,6 *г* неочищ. **XI** кипятят 1,5 часа с 0,5 *г* NaOH в 35 *мл* воды, эфиром извлекают 0,5 *г* чистого XI, т. кип. 120—122°/19 *мм*, $n^{21}D$ 1,4670, 3,2 *г* **XI** кипятят 1 час с 40 *мл* 5%-ного р-ра NaOH, с паром отгоняют продукт, который встряхивают 24 часа с 3 *г* Na_2SO_3 и 1,5 *г* $NaHCO_3$ в 6 *мл* воды, экстрагируют гексаном, к водн. р-ру добавляют 9,6 *г* NaOH, с паром отгоняют II, выход 11%, т. кип. 54°/1 *мм*, $n^{21}D$ 1,4853. IIIa (из 0,396 моля III и 0,54 моля **IV**) выдерживают 7 дней при 20°. Разгонкой выделяют **V**, выход 14,7%, и XII, выход 20,8%, т. кип. 107—110°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4980. 3 *г* XII кипятят 1 час с 50 *мл* 1 н. NaOH, получают XIII, выход 90%, т. пл. 127—128° (из бзл.). 24 *г* **XIII** нагревают медленно до 136° и перегоняют при 102—103°/6 *мм*. 7 *г* дистиллята кипятят 2 часа с 60 *мл* 1 н. NaOH, получают **XIV**, выход 3% (считая на XII), т. пл. 53,5—54° (из гексана). Приведены данные об УФ- и ИК-спектрах полученных в-в.

Л. Бергельсон

46884. **Влияние брома, как заместителя на оптическое вращение производных кислоты Рейхлера. Перти, Растоги** (Effect of bromo group on optical rotatory power in derivatives of Reychler's acid. Perti O. N., Rastogi R. C.), Agra Univ. J. Res. (Sci.), 1956, 5, № 2, 339—342 (англ.)

Измерены [α] анилино-β-сульфокислоты-*d*-камфоры (I), *n*-броманилино-β-сульфокислоты-*d*-камфоры (*n*-II), *м*-II, *o*-II и 2,4,6-триброманилин-β-сульфокислоты-*d*-камфоры (III) [т. пл. 121° (из сп.)] в спирте, $CHCl_3$ и C_5H_5N при различных т-рах, освещении ртутной, натриевой и неоновой лампами. Показано, что [α] для длин волн ртутной лампы не зависит от т-ры в случае III, для одних и тех же длин волн выше в спирте, немного ниже в C_5H_5N и еще ниже в $CHCl_3$ и снижается в ряду I — III. Перечисляются в-во, [α] в спирте, $CHCl_3$ и C_5H_5N для длин волн ртутной лампы: **I**, 36,40°, 45,30°, 38,10°; *n*-**II**, 32,0°, 43,0°, 40,0°; *o*-**II**, 35,0°, 32,0°, 40,0°; *м*-**II**, 34,0°, 45,0°, 37,0°; III, 23,0°, 21,08°, 22,30°. Библ. 16 назв.

С. Кустова

46885. **Исследование природы рацемических модификаций оптически активных соединений в твердом состоянии. Часть XIII. Камфор-β-сульфонил-*о*-, *м*- и *n*-нитрофениламиды (*d* и *dl*), камфор-β-сульфонил-*о*-, *м* и *n*-фенилендиамины (*d* и *dl*) и *о*-, *м*- и *n*-фенилен-*бис*-камфор-β-сульфониламиды (*d* и *dl*). Сингх, Верма** (Studies on the nature of the racemic modifications of optically active compounds in the solid state. Part XIII. Camphor-β-sulphonyl *o*-, *m*- and *p*-nitro phenylamides (*d* and *dl*-), camphor-β-sulphonyl *o*-, *m*- and *p*-phenylene diamines (*d*- and *dl*-) and *o*-, *m*- and *p*-phenylene-*bis*- camphor-β-sulphonylamides (*d*- and *dl*-). Singh Bawa Kartar, Verma Shiva Mohan), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 2, 112—119 (англ.)

С помощью диаграммы состав — т-ра плавления показано, что из 9 исследованных пар оптич. антиподов 5 образуют рацемич. соединение (камфор-β-сульфонил-*м*- и *о*-фенилендиамины, камфор-β-сульфонил-*о*-нитрофениламид и *м*- и *n*-фенилен-*бис*-камфор-β-сульфониламиды) и 4 дают твердые р-ры, причем 2 (камфор-β-сульфонил- *м* и *n*-нитрофениламиды) дают кривые с максимумом и 2 (камфор-β-сульфонил-*n*-фенилендиамин и *о*-фенилен-*бис*-камфор-β-сульфониламид) с минимумом. Часть XII см. РЖХим, 1958, 20642.

В. Черкаев

46886. **Изменение строения молекул при химических реакциях. X. Реакция α-фенхиламина с азотистой кислотой. Хроматография фенхенов. Хюккель, Мейнхардт** (Änderung des Molekülbaus bei chemischen Reaktionen. X. Die Umsetzung des α-Fenchylamins mit salpetriger Säure. Chromatographie der Fenchene. Hückel Walter, Meinhardt Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 2025—2035 (нем.)

При обработке α-фенхиламина (I) HNO_2 образуется углеводородная фракция, содержащая в основном ζ-фенхен (II), а не α-фенхен (III), как отмечалось ранее (см. сообщение IX, РЖХим, 1956, 50865). Разработан метод анализа изомерных фенхенов, основанный на их хроматографич. разделении на Al_2O_3 и вымывании диметиловым эфиром при —40°. В ряду фенхона (**IV**) *эндо*-форма вымывается быстрее *экзо*-формы, тогда как в ряду камфоры (**V**) в первую очередь вымываются *экзо*-изомеры. **IV**, **V** и их оксимы ведут себя по разному при восстановлении (указаны исходный кетон или оксим, процент *экзо*-формы в продукте р-ции при восстановлении $LiAlH_4$, Na-спиртом, изопропилатом Al): оксим **IV**, 31—36, 17, —: оксим **V**, 80, 27, —; **IV**, < 3, 8, > 95; **V** $\leqslant 97$, мало, 65. К р-ру 40 *г* **I** в 212 *мл* 10%-ной CH_3COOH добавляют по каплям конц. водн. р-р 22,5 *г* $NaNO_2$, нагревают 2 часа при 100°, выделяют 23 *г* смеси спиртов (**VI**) и 11 *г* смеси фенхенов (**VIa**), т. кип. 149—165°/734,5 *мм* $n^{20}D$ 1, 4698, d_4^{20} 0,8702. Судя по результатам гидрирования, **VIa** содержит 8,6% циклофенхена (**VII**); судя по бромному числу, содержит 5% **VII**. Судя по результатам хроматографирования на Al_2O_3, **VIa** содержит 6% **VII**, 72% **II**, 12% **III** и 9% лимонена. Судя по числу омыления, **VI** содержит 21,3% ацетатов. Хроматографированием **VI** на Al_2O_3 [вымывают $(CH_3)_2O$ при —40°] выделяют α-фенхол (**VIII**), т. пл. 44° (из петр. эф.), [α]*D* —14,5° (в сп.), β-фенхол (**IX**) и α-терпинеол. К р-ру 45 *г* **VIII** в 80 *г* $CHCl_3$ добавляют 65 *г* PCl_5, продукт р-ции нагревают 4,5 часа в 40 *г* анилина, подкисляют, с паром отгоняют смесь фенхенов, выход 61%, т. кип. 159—169°/734,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4701, d_4^{20} 0,8635. Хроматографированием последней на Al_2O_3 (вымывают $(CH_3)_2O$ при —40°) выделяют **II**, **III** γ-фенхен (**X**) и смесь β-(или δ?)-фенхена с X. Аналогичный результат получен при обработке **VIII** PCl_5 в присутствии $FeCl_3$. При хроматографировании на Al_2O_3 смеси в-в, полученной восстановлением **IV** Na в кипящем спирте, вымывают петр. эфиром последовательно: **IV**, смесь **VIII** и **IX** (в соотношении 92 : 8). Гидрированием *n*-нитробензоата **VIII**

получают *п*-аминобензоат **VIII**, т. пл. 101—102° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —15,2°. Формильные производные β- и α-фенхиламинов образуют мол. соединение (2:1) с т. пл. 104°.

Л. Бергельсон

46887. Структура кристаллического кадинола, выделенного из цитронеллового масла. Соффер, Брей, Фурньер (Structure of the crystalline cadinol from citronella oil. Soffer M. D., Brey Marlene, Fournier Jane), Chemistry and Industry, 1958, № 1, 19—20 (англ.)

Установлено, что кадинол (I), т. пл. 72°, выделенный ранее (Plattner P. A., Markus R., Helv. chim. acta, 1942, **25**, 1674) из цитронеллового масла, является 1,6-диметил-4-изопропил-Δ^5-окталолом-1. *n*-Нитробензоат **I**, т. пл. 135,5—136°. Окислением I надбензойной к-той и последующей обработкой CH_3MgJ получен диокситетрагидрометилкадинен, т. пл. 211—212,5°, который при нагревании (300—330°) со свежеприготовленным Pd/C дегидрируется при одновременной дегидратации и элиминировании *изо*-C_3H_7-группы в 1,2,5-триметилнафталин; пикрат, т. пл. 139—140°; 1,3,5- тринитробензолат, т. пл. 160—160,5°.

Г. Сегаль

46888. Изменения сантонина под влиянием света. Горяев М. И., Сазонова Р. Н., КазССР Ғылым Акад. хабарлары, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1957, вып. 2 (12), 75—82 (рез. каз.)

Показано, что при облучении сантонина (I) дневным или лучше УФ-светом происходит образование не одного соединения (как это указано в литературе), а смеси продуктов превращения, ни один из которых не переходит обратно в I или его производные. Такое изменение I, аналогичное поведению эргостерина, происходит только с поверхности кристаллов, причем идет также в отсутствие O_2 и влаги. Из полученной смеси продуктов с $[\alpha]^{20}D$ —59,06° (*c* 2; сп.) при обработке $CHCl_3$ выпадает в-во с т. пл. 162—163° (из водн. сп.), изомерное I и названное хромосантонином A (II). 2,4- динитрофенилгидразон II, т. пл. 252—254°. Хроматографией остатка после выделения II на прокаленной (180—200°) Al_2O_3 получают три зоны. Из нижней зоны с помощью $CHCl_3$ вымывают I, соединение состава $C_{30}H_{38}O_7$, т. пл. 230° (вероятно, сантониновая к-та), и изофотосантоновую к-ту $C_{15}H_{22}O_5$ (III), т. пл. 156—157°, дающую лактон с т. пл. 163—164°. Из второй зоны с помощью спирта извлекают фотосантониновую к-ту $C_{30}H_{42}O_9$ (IV), т. пл. 245°. Из третьей зоны промывкой HCl (к-той) (1:1) получают в-во (V) с т. пл. 168—170°, близкое по строению сантониновой к-те, а также изомер **IV** с т. пл. 225°. Строение выделенных соединений подтверждено УФ-спектрами (приведены данные для **III** и **V**). Продуктов деструктивного распада не найдено.

Г. Сегаль

46889. Исследования в ряду сантонина. VI. Относительная конфигурация десмотропосантонина. Хуан Минь-лун, Чжоу Вэй-шань (Huang Min-lon, Chow Wei-zan), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. Sinica, 1956, 22, № 6, 493—505 (кит.); Чжунго кэсюэ, Scientia sinica, 1957, № 2, 265—277 (англ.)

Исследована относительная конфигурация при C_{11} в эпимерных десмотропосантонинах при исключении других асимметрич. центров. При действии спирт. р-ром HCl на *l*-α-десмотропосантонин (I) и на его *d*-β-изомер (II) образуется один и тот же продукт — этиловый эфир *d*-Δ^5-дегидродесмотропосантониновой к-ты (III). Аналогичным образом при обработке спирт. р-ром HCl *d*-α-десмотропосантонина (IV) или его *l*-β-изомера (V) образуется оптич. антипод III, этиловый эфир *l*-Δ^5-дегидродесмотропосантониновой к-ты (VI). При гидрировании III и VI образуются диастереоизомеры по $C_{(6)}$; так из III получена *d*-α-десмотропосантониновая к-та (VII) и ее *l*-β-изомер (VIII), а из VI *l*-α-десмотропосантониновая к-та (IX) и ее *d*-β-изомер (X), которые могут быть также получены при действии Zn в CH_3COOH на эпимерные десмотропосантонины. Эти результаты определяют не только положение двойной связи в III и VI, но показывают также, что асимметрич. центр при C_{11} не изменяется при действии на десмотропосантонины спирт. р-ра HCl и тем самым подтверждают предложенный ранее механизм кислотной изомеризации. Одновременно показано, что десмотропосантонины α-ряда более чувствительны к действию спирт. р-ра HCl и легче дают ненасыщ. эфиры, чем β-ряд. Смесь 10 *г* сантонина, 67 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 10 капель H_2SO_4 нагревали 20 мин. при 80—90° и получили 11,6 *г* ацетата **V**, т. пл. 158—159°. Смесь 10 *г* ацетата **I**, 180 *мл* CH_3OH, 70 *мл* 10%-ного KOH и 50 *мл* воды оставили на 24 часа при 18° и получили 8,7 *г* I, т. пл. 194,5—195°. Смесь 12 *г* сантонина и 500 *мл* разб. H_2SO_4 (2:3) нагревали 2 часа при 80—85° и 6 час. при 95—98°, получили 7 *г* **II**, т. пл. 252—254°. Смесь 2 *г* I и 60 *мл* разб. H_2SO_4 нагревали 9 час. при 96—98° и получили 1,2 *г* **II**. Смесь 6 *г* **II**, 20 *г* KOH и 20 *мл* воды нагревали 65—70 мин. при 205—210° и получили 6 *г* IV, т. пл. 192—194°. Смесь 5 *г* **IV** и 500 *мл* разб. H_2SO_4 нагревали 20 час. при 97—99° и получили 2,7 *г* **V**, т. пл. 257—259°. Р-р 5 *г* I в 250 *мл* 90%-ного спирта насыщали 4 часа при 6—8° током HCl, затем нагревали 2 часа при 30° и после обработки получили смесь, из которой выделили 0,4 *г* **II** и 4,1 *г* **III**, т. пл. 83—84°, $[\alpha]^{14}D$ +52,44° (*c* 0,816); 3,5-динитробензоат **III**, т. пл. 130—131°, $[\alpha]^{14}D$ +32,07° (*c* 1,232). Аналогичным образом из 1 *г* II получен 1 *г* **III**. При обработке 4 *г* **IV** HCl в условиях, описанных для получения **III**, получена смесь, из которой выделено 0,3 *г* **V** и 3,1 *г* **VI**, т. пл. 83—84°, $[\alpha]^{14}D$ —52,56° (*c* 0,8305); 3,5-динитробензоат **VI**, т. пл. 130—131°, $[\alpha]^{24}D$ —30,3° (*c* 1,220). Аналогичным образом из 0,5 *г* **V** выделено 0,4 *г* **VI** и некоторое кол-во V. Смесь 0,0872 *г* 3,5-динитробензоата **III** и 0,0872 *г* 3,5-динитробензоата **VI** растворили в $CHCl_3$-CH_3OH и получили 0,12 *г* 3,5-динитробензоата этилового эфира *d,l*-Δ^5-дегидродесмотропосантониновой к-ты, т. пл. 125—126°. Гидрирование 1,5 *г* **III** в 70 *мл* лед. CH_3COOH с PtO_2 привело к 0,3 *г* этилового эфира **VII**, т. пл. 116—117°, $[\alpha]^{34}D$ +74,5° (*c* 0,906), при гидролизе которого водно-спирт. р-ром KOH (2 часа, 100°) получена **VII**, т. пл. 178—179°, $[\alpha]^{31}D$ +73,89° (*c* 0,2165; абс. сп.). Продукт, полученный из маточного р-ра после выделения этилового эфира **VII**, растворили в 30 *мл* CH_3OH и кипятили 2 часа с 30 *мл* водн. р-ра KOH, содержащего 0,3 *г* KOH, и получили **VIII**, т. пл. 173—174°, $[\alpha]^{37}D$ —54,6° (*c* 0,3).

I *l*-$C_{(5)}$, *d*-$C_{(6)}$, *d*-$C_{(11)}$; **II** *d*-$C_{(5)}$, *l*-$C_{(6)}$, *d*-$C_{(11)}$; **III** *d*-$C_{(11)}$; **IV** *d*-$C_{(5)}$, *l*-$C_{(6)}$, *l*-$C_{(11)}$; **V** *l*-$C_{(5)}$, *d*-$C_{(6)}$, *l*-$C_{(11)}$; **VI** *l*-$C_{(11)}$.

При аналогичном гидрировании 2,5 *г* **VI** получено 0,5 *г* этилового эфира **IX**, т. пл. 116—117°, $[\alpha]^{34}D$ —71,69° (*c* 0,993), при гидролизе которого получен **IX**, т. пл. 179—180°, $[\alpha]^{16}D$ —72,8°. Из маточного р-ра получена X, т. пл. 173—174°, $[\alpha]^{20}D$ +53,7° (*c* 0,586). Все $[\alpha]D$ измере-

ны в $CHCl_3$, приведены УФ-спектры для **III** и **IV**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 32588.
С. Ананченко

46890. **Исследования в ряду сантонина. VII. Относительная конфигурация десмотропосантонина.** **Хуан Минь-лун, Чжоу Вэй-шань** (Huang Min-lon, Show Wei-zan), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 6, 578—580 (кит.; рез. англ.)

С целью определения конформации десмотропосантонина (I) исследована реакционная способность его функциональных производных. Ag-соль десмотропосантониновой к-ты (II к-та) реагирует с мол. кол-вом Br_2, образуя лишь 2-бромпроизводное (**III**). Фенольное OH-группы в II и III этерифицируются лишь с трудом, тогда как I этерифицируется очень легко. С. Ананченко

46891. **Сантонин и родственные соединения. XII. Пространственные формулы тетрагидро-α-сантонинов.** **Янагита, Огура** (Santonin and related compounds. XII. Stereoformulas of tetrahydro-α-santonins. Yanagita Masaiti, Ogura Haruo), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 9, 1092—1095 (англ.)

Пересмотрены ранее предложенные (РЖХим, 1956, 32651) пространственные ф-лы α-(I), β-(II) и γ-тетрагидро-α-сантонина (III). 5-дегидро-α-сантониновая к-та (IV) дает при восстановлении с Zn и CH_3COOH дикетокислоту (V), а при восстановлении Zn в спирте непредельную к-ту (VI). Каталитич. гидрирование **VI** приводит к стереоизомеру **V** (**VII**), относящемуся к γ-ряду. Обсуждаются возможные конформации **I**, **II** и III. Окисление α-сантониновой к-ты CrO_3-пиридином или CrO_3-CH_3COOH синтезируют **IV**, выход 62—63%, т. пл. 135—136° (из этилацетата или разб. CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ —130,4° (*c* 0,77); метиловый эфир **IV** (получен действием CH_2N_2, выход 76%, очищен хроматографированием на Al_2O_3, вымывают петр. эф.), т. пл. 86° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —115,0° (*c* 0,4). К р-ру 0,92 *г* IV в 10 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 0,75 *г* Zn-пыли, обработанной предварительно разб. HCl, смесь кипятят 4 часа, кислый продукт р-ции (0,45 *г*) окисляют 0,2 *г* CrO_3 в 5 *мл* пиридина (12 час. в холодильнике), получают V, выход 44%, т. пл. 152,5° (из разб. сп.). При проведении аналогичной р-ции в среде спирт-CH_3COOH (1 : 1) 0,1 *г* **IV** дает **V** с выходом 60%. К кипящему р-ру 1 *г* **IV** в 70 *мл* 99%-ного спирта добавляют 4 порциями 8 *г* активированной Zn-пыли, кипятят 10 час. и выделяют **VI**, выход 88%, т. пл. 190—191° (из бзл.-петр. эф.).

I; II, III; IV—VI

II R = CH_3, H; III R = CH_3, H; IV $\Delta^{1,4}$, VI Δ^1

При нагревании (30 мин.) 0,1 *г* **VI** в 2 *мл* ацетона с 10 *мл* 5%-ной HCl получают диморфную форму **VI** (**VIa**), выход 80%, т. пл. 178° (из водн. сп.), $[\alpha]^{24}D$— —213,8° (*c* 0,53). **VI** и **VIa** дают один и тот же семикарбазон, т. пл. 222° (разл.; из сп.). 0,14 *г* **VI** метилируют CH_2N_2 в эфире, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают метиловый эфир **VI**, т. пл. 99° (из петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —188,6° (*c* 0,23), полученный также с выходом 40% восстановлением метилового эфира IV (1 *г* Zn, 20 *мл* спирта, кипячение 6 час.). 0,05 *г* VI или VIa гидрируют с Pd/C в ацетоне до **VII**, выход 100%, т. пл. 186—187° (из разб. сп.). Р-р 0,1 *г* VI и 0,24 *г* KOH в 0,5 *мл* воды кипятят 1 час, подкисляют, эфиром извлекают сантоновую к-ту, выход 70%, т. пл. 170° (из сп.), $[\alpha]^{19}D$ —75,0° (*c* 0,24). Приведены данные об УФ-спектрах **IV**, **VI**, **VIa** и метилового эфира **VI**. $[\alpha]D$ определены в спирте. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 14622.
Л. Бергельсон

46892. **Синтез α-санталена и** *транс*-$\Delta^{11,12}$-*изо*-**α-санталена.** **Кори Чжоу, Шеррер** (The synthesis of α-santalene and of *trans*-$\Delta^{11,12}$-*iso*-α-santalene. Corey E. J., Chow S. W., Scherrer R. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5773—5777 (англ.)

Описан синтез α-санталена (I) и *транс*-$\Delta^{11,12}$-*изо*-α-санталена (II) из (+)-α-бромкамфоры (III). Бромированием **III** получают α, π-дибром-(+)-камфору (**IV**), которая при обработке Zn и HBr переходят в *транс*-π-камфору (**V**). Р-ция гидразона **V** (**Va**) с HgO приводит к (—)-π-бромтрициклену (**VI**), Mg-производное (**VII**) которого с γ, γ-диметилаллиловым эфиром мезитиловой к-ты (**VIII**) дает **I**. Р-ция **VII** с γ,γ-диметилаллилбромидом (**IX**) приводит к смеси **I** и углеводорода (X) [вероятно, π-(α,α-диметилаллил)-трициклена], отличающегося от **I** строением скелета, так как он при гидрировании не дает дигидро-α-санталена (**XI**). Конденсация **VII** с $(CH_3)_2C{=}CHCOCl$ (**XII**) приводит к α-сантаденону-11 (**XIII**), переходящему при восстановлении и последующем хлорировании в смесь эпимерных 11-хлор-α-санталенов (**XIV**). Восстановление последней с $LiAlH_4$ приводит к **II**. При каталитич. гидрировании как **I**, так и **II** дают **XI**. Р-ция **VI** с Mg сопровождается образованием побочного продукта $C_{20}H_{30}$ (**XV**), которому авторы приписывают строение би-π-трициклила. К р-ру 310 *г* Br в 350 *мл* хлорсульфоновой к-ты добавляют при 25—30° (охлаждение) 445 *г* **III**, перемешивают 5 час. при 25—30°, выливают на лед и выделяют **IV**, выход 59,4%, т. пл. 152—156° (из CH_2Cl_2-CH_3OH). К р-ру 155 *г* **IV** в 600 *мл* CH_2Cl_2 добавляют 104 *г* *Zn*-пыли, пропускают (2,5—4 часа) HBr (газ), фильтруют, из фильтрата после упаривания выделяют **V**, выход 86,7 *г*, т. пл. 93—95° (из гексана), $[\alpha]D$ +115° (хлф.). Р-р **V** в 3-кратном кол-ве абс. спирта кипятят 4 часа с 4 молями 95%-ного NH_2NH_2 и 1 молем CH_3COOH, спирт отгоняют, добавляют эфир, из эфирного слоя после обработки выделяют **Va**. Смесь 23 *г* **Va** и 32 *г* желтой HgO в 40 *мл* CH_3OH нагревают 12 час. при 100°. Пентаном извлекают **VI**, выход 68%, т. кип. 111°/17 *мм*, $n^{24}D$ 1,5092, $[\alpha]^{27}D$ —10,5° (*c* 1,5; хлф.). 90 *г* Mg-порошка нагревают 30 мин. в атмосфере N_2, добавляют 50 *мл* эфира, кристаллик йода и затем р-р 10 *г* **VI** в 500 *мл* эфира (кипение эфира, 5 час.), фильтруют, фильтрат добавляют к 16 *г* **XII** в 25 *мл* эфира (кипение р-рителя, 1,5 часа), кипятят 15 мин., выдерживают 12 час. После обычной обработки выделяют **XIII**, выход 57%, т. кип. 80—83°/0,15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4990—1,4998, $[\alpha]^{26}D$ —47,6° (абс. сп.). В тех же условиях, но применяя $(CH_3)_2CHCH_2COCl$ (6,4 *г*) вместо **XII**, из 4 *г* **VI** синтезируют дигидро-α-сантаденон-11 (**XVI**), выход 38%, т. кип. 62—67°/0,25 *мм*, $n^{21}D$ 1,4799, образующийся также при гидрировании **XIII** с Pt в спирте. 855 *мг* $LiAlH_4$ и 4,26 *г* $AlCl_3$ в 36 *мл* эфира перемешивают 30 мин., добавляют (15 мин.) р-р 700 *мг* **XIII** в 20 *мл* эфира, перемешивают 18 час. и выделяют α-санталенол-11 (**XVII**), выход 180 *мг* (неочищ.), т. пл. 103—108° (возгонка при 100°/10 *мм*). При восстановлении 845 *мг* **XIII** посредством $NaBH_4$ (1 *г*) в CH_3OH (20°, 24 часа) получают **XVII** в виде масла (смесь эпимеров), выход 94%. К р-ру 800 *мг* неочищ. **XVII** в 8 *мл* эфира и 0,5 *мл* пиридина добавляют 0,4 *мл* $SOCl_2$ (0—5°, 15 мин.), перемешивают 1,5 часа при охлаждении и выделяют **XIV** в виде масла, выход 81,5%. 742 *мг* **XIV** восстанавливают $LiAlH_4$ (1,2 *г*) в тетрагидрофуране (кипячение 48 час.) до II, выход 250 *мг*, $n^{20}D$ 1,4872. Эфирный р-р **VII** (из 10 *г* **VI** и 70 *г* Mg) добавляют к р-ру 12,8 *г* **VIII** в 50 *мл* эфира (2 часа), добавляют 100 *мл* эфира, смесь выдерживают 96 час. при 20°, разлагают NH_4Cl, продукт

р-ции (12 *г*) хроматографируют в пентане на Al_2O_3. Пентаном вымывают продукт, из которого разгонкой выделяют I, выход 1,7 *г* т. кип. 116—120°/8 ±2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4822, $[\alpha]^{26}D$ +18,4°, +17,2° (без р-рителя). 120 *мг* I гидрируют с PtO_2 в спирте до **XI**, выход 51,2 *мг*, $n^{25}D$ 1,4660. В тех же условиях 51,2 *мг* **II** дают 35 *мг* **XI**. В р-р 137 *мг* I в 1 *мл* CH_2Cl_2 вводят при —70° ток NOCl (газа), выдерживают 45 мин. при —70°, избыток NOCl удаляют продуванием азотом (—70°), р-ритель отгоняют в вакууме, получают нитрозохлорид I, выход 31,5%, т. пл. 127—127,5° (из бзл.). Смесь **VII** (из 3,5 *г* **VI**) и 6,5 *г* **IX** в 350 *мл* эфира выдерживают 36 час. при 20°, продукт встряхивают в эфирном р-ре с пиридином, после разгонки и фильтрования через Al_2O_3 (в пентане) получают смесь **I** и **X** с т. кип. 110—115°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4926, $[\alpha]^{25}D$ +1,4° (сп.), и т. кип. 115—120°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4858, $[\alpha]^{25}D$ +8° (сп.). Присутствие 2 компонентов в этой смеси установлено газовой хроматографией. При р-ции **VI** с Mg наряду с **VII** получают **XV**, выход ~ 20%, т. пл. 113,5—114,5° (из сп. и возгонка). Приведены данные об ИК-спектрах **I**, **II**, **V**, **VI**, **XV**, **XVI**, **XVII** и об УФ- спектрах **IV** и **V**.

Л. Бергельсон

46893. Синтез тетрагидро- и пергидродендролазина. Куилико, Грюнангер, Пьоцци (Synthesis of tetrahydro- and perhydrodendrolasin. Quilico A., Grünanger P., Piozzi F.), Tetrahedron (Internat. J. Organ. Chem.), 1957, 1, № 3, 186—194 (англ.)

Описан синтез пергидродендролазина (I) и тетрагидролазина (II) (см. РЖХим, 1958, 32582) из тетрагидрогеранилбромида (III). Конденсация Mg-производного III с $HC(OC_2H_5)_3$ приводит к 4,8-диметилнонановому альдегиду (IV), образующему при конденсации с $(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ по Штоббе диэтиловый эфир 4,8-диметилнонилидениантарной к-ты (V). Полученный гидрированием V диэтиловый эфир 4,8-диметилнонилянтарной к-ты (VI) восстанавливают $LiAlH_4$ до 2-(4,8-диметилнонил)-бутандиола-1,4 (VII), дегидратация которого приводит к I. Для синтеза II Mg-производное III переводят в тетрагидрогеранилкадмий, который с хлорангидридом (VIII) β-фурилкарбоновой к-ты (VIIIa) дает β-(4,8-диметилнононил)-фуран (IX). Восстановление последнего по Кижнеру приводит к **II**. 100 *г* тетрагидрогераниола (**X**) и 200 *мг* HBr (*d* 1,48) кипятят 6 час., выделяют неочищ. **III**, выход 75%, содержащий, судя по ИК-спектру, еще 5—8% **X**. Для удаления последнего продукт нагревают 30 мин. с избытком 4-нитробензоилхлорида и пиридином, фильтруют, из фильтрата разгонкой получают чистый **III**, т. кип. 75—76°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4537С. К 6,1 *г* Mg в эфире добавляют за 1,5 часа эфирный р-р 56 *мл* **III** (р-цию инициируют йодом), смесь кипятят 1 час, добавляют 33,15 *г* $HC(OC_2H_5)_3$, кипятят 4 часа, полученный диэтилацеталь **IV** кипятят 1 час с разб. H_2SO_4, извлекая свободный **IV** эфиром. После очистки через бисульфитное производное выделяют **IV**, выход 15%, т. кип. 75—76°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4301. К кипящему р-ру *трет*-C_4H_9OK (из 8,7 *г* K) в 250 *мл* безводн. *трет*-C_4H_9OH добавляют в атмосфере N_2 44 *г* $(CH_2CO_2C_2H_5)_2$ и 4,8 *г* **IV**, кипятят 24 часа в атмосфере N_2 и выделяют **V**, выход 24%, т. кип. 171—173°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4536. 22 *г* **V** гидрируют с Pd/C в спирте (3 *ат*, 20°, 3—4 часа) до **VI**, выход 80%, т. кип. 175—176°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4404. 16,7 *г* **VI** восстанавливают $LiAlH_4$ (3,8 *г*) в эфире (кипячение 6 час.) до **VII**, выход 80%, т. кип. 159—160°/0,12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4588. Смесь 8,9 *г* **VII** и 20 *мл* 60%-ной H_2SO_4 нагревают при 200 *мм* с отгонкой летучих в-в, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром, из эфирного экстракта перегонкой с паром выделяют **I**, выход 75%, т. кип. 156°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488. К эфирному р-ру Mg-производного **III** (из 56 *мл* **III** и 6,1 *г* Mg) добавляют за 5—10 мин. 23,6 *г* $CdCl_2$, перемешивают при кипячении 20 мин., отгоняют эфир, добавляют C_6H_6 и затем 27 *г* **VIII**. Смесь кипятят 1 час и выделяют неочищ. **IX**, выход 76,5%, т. кип. 150—160°/8—9 *мм*, содержащий примеси тетрагидрогеранилового эфира **VIIIa** и 2,6,11,15-тетраметилгексадекана (**XI**). Для очистки неочищ. **IX** кипятят 2 часа с 7 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH, р-ритель отгоняют, остаток обрабатывают водой и эфиром. Из эфирного р-ра выделяют 5,7 *г* X и 21,3 *г* масла (**XII**) с т. кип. 140°/2,4 *мм*, $n^{20,6}D$ 1,4667, содержащего, судя по ИК-спектру, ~25% **XI**. Обработкой 4,3 *г* **XII** солянокислым фенилсемикарбазидом получают 2,8 *г* фенилсемикарбазона **IX**, т. пл. 125° (из CH_3OH). Гидролизом последнего (кипячение с разб. H_2SO_4) получают **IX**, т. кип. 115—116°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4747; 2,4-динитрофенилгидразон **IX**, т. пл. 98—99° (из лед. CH_3COOH). Смесь 15 *г* **IX**, 8,6 *г* NaOH, 9,5 *мл* гидразингидрата и 130 *мл* пропиленгликоля кипятят 1 час в атмосфере N_2, часть р-рителя отгоняют (пока т-ра кипения смеси не достигнет 180°), кипятят еще 2 часа и выделяют **II**, выход 8 *г* (неочищ.), т. кип. 90—91°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4571. При гидрировании со скелетным Ni при атмосферных условиях **II** переходит в I. ИК-спектры синтетич. **I** и **II** (приведены кривые) идентичны с ИК-спектрами **I** и **II**, полученных из природного дендролазина (см. ссылку выше). Приведены данные об ИК-спектре **IX**.

Л. Бергельсон

46894. Строение ксантоперола. Бреденберг (The structure of xanthoperol. Bredenberg Iohan B-son), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 927—931 (англ.)

Для ксантоперола (I) (РЖХим, 1957, 54552) предложена ф-ла (Ia). Восстановление **I** по Клемменсону приводит к смеси (II) ферругинола, Δ^9-дегидроферругинола и оксиферругинолов, наряду с которой образуется немного 9-кетоферругинола (**III**). Продукт ацетилирования **II** при окислении посредством CrO_3 дает смесь **I** и **III**. При дигидрировании **II** посредством Se выделяют в-во (**IV**), УФ-спектр которого соответствует спектру ретенола-6 (**IVa**). **I** не окисляется HJO_4; окисление **I** посредством щел. H_2O_2 приводит к дикарбоновой к-те (**V**). Эти данные и результаты определения числа C—CH_3-групп подтверждают

Ia R=O
VI R=<OH, H

ф-лу **Ia.** Судя по спектральным данным, **I** не присутствует в древесине *Juniperus communis* L., из которой он был выделен (см. ссылку выше), а образуется из соответствующего α-оксикетона (**VI**) в процессе выделения. 60 *мг* **I** и 5 *г* Zn-амальгамы в 10 *мл* смеси C_6H_6-спирт (1 : 1) и 4 *мл* конц. HCl кипятят 1,5 часа, добавляют 10 *мл* конц. HCl, выдерживают 12 час., добавляют воду, эфиром извлекают продукт, который обрабатывают петр. эфиром, нерастворимый продукт (0,5 *г*) представляет собой **III**, т. пл. 240—250° (разл.). Растворимую в петр. эфире фракцию ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, получают 44 *мг* ацетата **II**, т. пл. 75—95°, который не удается разделить хроматографированием или кристаллизацией. **II** (из 85 *мг* **I**) нагревают (100°, 1 час) с 40 *мг* CrO_3 в 8 *мл* CH_3COOH, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 (в смеси петр. эф.-эф.-CH_3OH). Смесью эфир-CH_3OH вымывают **III**, выход 3 *мг* и затем **I**. Судя по ИК-спектру, первые фракции элюата содержат 10-дикетоксантоперол (~ 20 *мг*). 80 *мг* **II** и 300 *мг* Se нагревают 4 часа при 290°, продукт хроматорафируют на Al_2O_3 (в смеси C_6H_6-эф.-CH_3OH). Смесью эфир-CH_3OH вымывают **IV** (очищают вторичным хроматографированием), спектр. которого

не отличается от спектра **IVa, т. пл. 178—179°** (получен диазотированием 6-аминоретена). **I** не дает семикарбазона; с $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине-спирте (100°, 2 дня) I образует неидентифицированное в-во с т. пл. 111—114°. Хиноксалиновое производное **I (VII)** (26 *мг* I, 20 *мг* *о*-фенилендиамина, 1 *мл* CH_3COOH, нагревание 19 час. на водяной бане, кипячение 2 часа) имеет т. пл. 250—252° (разл.; из бзл.-петр. эф.). Р-р 17 *мг* **I** и 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 5 *мл* 1 н. NaOH выдерживают 2 дня при 20°, при подкислении выпадает **V**, выход 4 *мг*, т. пл. 200—202° (возгонка). Приведены данные об УФ-спектрах **III, IV, V, VII** и об ИК-спектрах **III** и **V**.

Л. Бергельсон

46895. **Ферругинол и Δ^9-дегидроферругинол. Бреденберг** (Ferruginol and Δ^9-dehydroferruginol. Bredenberg Johan B-son), Acta chem. scand., 1957, 11, № 6, 932—935 (англ.)

Показано, что фенольная фракция **(I)**, выделенная ранее из древесины *Juniperus communis* L. (РЖХим, 1957, 54552), представляет собой смесь ферругинола (II) и Δ^9-дегидроферругинола **(III)**. Окисление **I** приводит к смеси 9-кетоферругинола **(IV)** и 9-кето-Δ^{10}-дегидроферругинола (V), обработкой которой посредством SeO_2 получают чистый **V**. Ацетат **III** синтезирован восстановлением **IV** с изопропилатом Al и последующим ацетилированием. Ацетаты **II** и **III** образуют смешанные кристаллы с т. пл. 92—93° **(VI)**. Установлено, что ранее выделенные препараты **II** (Brandt C. W. и др., J. Chem. Soc., 1939, 1031; New Zealand J. Sci. Technol., 1951, **33B**, № 1, 30) содержали от 3 до 9% **III**. По-видимому, стойкость древесины *Juniperus communis* L. объясняется фунгицидным действием II. 200 *мг* VI и 80 *мг* CrO_3 в 10 *мл* CH_3COOH нагревают 45 мин. на водяной бане; хроматографированием продукта р-ции на Al_2O_3 выделяют смесь **IV** и V, выход 48 *мг*, т. пл. 287—289°. 30 *мг* **IV** и 11 *мг* SeO_2 в 2 *мл* нитробензола нагревают 2 часа при 190°, (фильтруют, осадок промывают эфиром и спиртом, из объединенного фильтрата выделяют **V**, выход 13 *мг*, т. пл. 288—290° (из бзл.-петр. эф.). В тех же условиях из 25 *мг* смеси **IV** и **V** получают 9 *мг* **V** с т. пл. 287—289°. 300 *мг* **VI** гидрируют с PtO_2 в спирте (1 час., поглощается 0,38 ммоля H_2), выделяют 290 *мг* продукта $C_{22}H_{32}O_2$ (VII) с т. пл. 81—82° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +62±2° (*c* 2,2; сп.).

(CH3)2C, =R, CH(CH3)2, OH, CH3

II R = H_2, III R = H, Δ^9; VI R = O, V R = O, Δ^{10}.

100 *мг* **VI** кипятят 40 мин. с 20 *мл* 1 н. NaOH, получают 85 *мг* некристаллич. **II**, $[\alpha]^{18}D$ +65±2° (*c* 2,4; сп.). Смесь 9 *г* **IV** и 350 *мг* изопропилата Al в 5 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают 6 час. на водяной бане с отгонкой летучих в-в (через 4 часа добавляют еще 5 *мл* *изо*-C_3H_7OH), подкисляют 2 н. HCl (30 *мл*), экстрагируют эфиром, продукт ацетилируют [пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 2 дня] и выделяют ацетат **III**, выход 70%, т. пл. 108—109° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ −92±2° (*c* 2,3; сп.). При хроматографировании на Al_2O_3 ацетат III частично гидролизуется. Омылением ацетата **III** (кипячение 30 мин. с 1 н. NaOH) получают некристаллич. III, $[\alpha]^{20}D$ −60±2° (*c* 3,2; сп.). Приведены данные об УФ-спектрах **II, III**, ацетата **III, V, VII** и об ИК-спектре V.

Л. Бергельсон

46896. **Синтез сквалана. Сакс, Стросс** (Synthesis of squalane. Sax Karl J., Stross Fred H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 10, 1251—1252 (англ.)

Исходя из гераниола (I) синтезирован 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан (II) в виде смеси стереоизомеров, ИК-спектр которой идентичен спектру сквалана, полученного гидрированием природного сквалена. Гидрированием I со скелетным Ni получают тетрагидрогераниол, т. кип. 107°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4379—1,4381, превращающийся под действием $SOCl_2$-пиридина в тетрагидрогеранилхлорид (III), выход 66%, т. кип. 92—94°/13—15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4364. Действием CO_2 на Mg-производное III (из 138,5 *г* III и 19,1 *г* Mg) в эфире синтезируют 4,8-диметилнонановую к-ту, выход 51%, т. кип. 126°/3,5 *мм*, 70,4 *г* которой действием $LiAlH_4$ (16 *г*) в эфире (20°, 12 час.; кипячение 1 час) восстанавливают до 4,8-диметилнонанола (IV), выход 99%, $n^{20}D$ 1,4385. Смесь 94 *г* IV и 41 *г* пиридина добавляют при охлаждении к 130 *г* $SOCl_2$ и кипятят 1,4 часа, выделяют 4,8-диметилнонилхлорид (V), выход 95%, т. кип. 99°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4396. К эфирному р-ру CH_3MgJ (из 88,7 *г* CH_3J и 15,2 *г* Mg) добавляют при охлаждении в атмосфере N_2 62,5 *г* безводн. $CdCl_2$, эфир заменяют C_6H_6 и полученную бензольную суспензию $(CH_3)_2Cd$ добавляют при охлаждении к р-ру 49 *г* хлорангидрида адипиновой к-ты в 300 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и выделяют октандион-2,7 (VI), выход 53%, т. пл. 39,5—40,5° (из бзл.-петр. эф.). 57,2 *г* **V** и 7,3 *г* Mg кипятят в 250 *мл* эфира, добавляют р-р 14,2 *г* **VI** в 100 *мл* C_6H_6 (атмосфера N_2), эфир заменяют бензолом, выдерживают 2 дня в атмосфере N_2 и получают 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозандиол-10,15 (VII), выход 92%, считая на VI. 30 *г* **VII** и 0,1 *г* J в 350 *мл* ксилола подвергают перегонке (12 час.), добавляя через каждый час по 0,1 *г* J. Продукт р-ции хроматографируют в петр. эфире на Al_2O_3. Тем же р-рителем вымывают октагидросквален (VIII), выход 94% (высушивают при 100°/4 *мм*). 23 *г* **VIII** гидрируют с PtO_2, продукт фильтруют в изопентане через силикагель и подвергают мол. перегонке, получают II, выход 7 *г*, $n^{20}D$ 1,45189.

Л. Бергельсон

46897. **Химия ладана. Часть III. Доказательство β-конфигураций $C_{(9)}$ боковой цепи лабданолевой кислоты. Коккер, Холсалл** (The chemistry of gum labdanum. Part III. A proof of the β-configuration of the $C_{(9)}$side-chain of labdanolic acid. Cocker J. D., Halsall T. G.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4401—4403 (англ.)

При озонировании $\Delta^{8(20)}$-лабденовой-15 к-ты (I) в условиях, обеспечивающих отсутствие эпимеризации у $C_{(9)}$, выделена 20-*нор*-8-кетолабдановая-15 к-та (II), аналогичная продукту гидролиза метилового эфира II, полученного ранее (РЖХим, 1956, 6919, 50883). При кипячении с KOH в CH_3OH II не изменяется, что подтверждает β-положение боковой цепи. Р-р 5,03 *г* I в 200 *мл* этилацетата обрабатывают озонированным кислородом при −70°. Добавляют 80 *мл* CH_3COOH и 30 *г* Zn-пыли, перемешивают при 10° и после обычной обработки выделяют II, т. пл. 110° (из водн. CH_3OH). Часть II см. РЖХим, 1957, 51366.

М. Бурмистрова

46898. **Синтетические исследования в области смоляных кислот. II. Гхатак, Саха, Датта** (Synthetic studies in resin acids. II. Ghatak Usharanjan, Saha Narendra Nath, Dutta Phanindra Chandra), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4487—4491 (англ.)

Изучена возможность введения *гем*-метилкарбоксильной группы (ГМК) в циклогексанон, 10-метил-α-декалон (I), α-декалон (II) и 3,3-диметилциклогексанон (III). Синтезированы 1-метил-1-карбоксициклогексан (IV), 1,10-диметилдекалилкарбоновая-1 к-та (V), 1-(1-метилдекалил)-ацетон (VI) и 1-(1,3,3-триметилциклогексил)-ацетон (VII). Этиловый эфир 1-карбэтокси-1-циклогексилуксусной к-ты (VIII), полученный описанным ранее методом (Lapworth A. и др., J. Chem. Soc., 1922, 121, 2754) из этилового эфира циклогексилиденциануксусной к-ты (IX), через соответствующий полуэфир (X). Ag-соль путем бромирования превращают в 1-карбэтокси-1-бромме-

тилциклогексан (XI), выход 43%, считая на **VIII**, т. кип. 105—107°/4 *мм*. XI (0,0145 моля) при кипячении 8 час. с 0,11 *г-атома* Zn-пыли в 24 *мл* лед. CH_3COOH дает этиловый эфир **IV**, выход 61%, т. кип. 62—63°/4 *мм*. При получении **IV** другим способом **IX** (0,129 моля) кипячением 2 часа с CH_3MgJ (из 0,152 *г-атома* Mg и 0,195 моля CH_3J) в присутствии Cu_2J_2 (0,0026 моля) переводят в этиловый эфир 1-(1-метилциклогексил)-циануксусной к-ты (XII) (выход 72,7%, т. кип. 157°/12 *мм*, $n^{35}D$ 1,4613). **XII** (0,071 моля) путем гидролиза (0,093 моля KOH, 3,7 *мл* воды и 120 *мл* спирта) и последующего нагревания (0,5 часа при 200°) превращают в 1-(1-метилциклогексил)-ацетонитрил (XIII) (выход 51,4%, т. кип. 80°/3 *мм*), который при обработке C_6H_5MgBr (1 час при кипении и после отгонки эфира 1 час на водяной бане) дает 1-(1-метилциклогексил)-ацетофенон (XIV), выход 92,9%, т. кип. 150—155°/6 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДФГ), т. пл. 215° (из этилацетата). При последующей обработке C_6H_5MgBr **XIV** дает смесь соответствующего карбинола и продуктов дегидратации, окислением которой CrO_3 (при 20° и 2 часа на водяной бане) получен **IV**, т. пл. 36—38°; переведен в амид, т. пл. 67—68°. Этиловый эфир 1-(10-метилдекалиден)-циануксусной к-ты (**XV**) описанным ранее способом (Hope E. и др., J. Chem. Soc., 1922, 121, 2223) переводят в этиловый эфир 1-(1-циан-10-метилдекалил)-циануксусной к-ты (**XVI**) (выход 85,4%, т. кип. 180—185°/0,3 *мм*), который при полном гидролизе (0,035 моля **XVI** и по 20 *мл* CH_3COOH, конц. H_2SO_4 и воды, 50 час. при кипении) дает 1-(1-карбокси-10-метилдекалил)-уксусную к-ту (выход 50%, т. пл. 175° (из CH_3COOH); переведена в диметиловый эфир, выход 92%, т. кип. 147°/0,15 *мм*), а при частичном (2,3 *г* **XVI**, 13 *мл* CH_3OH, 0,6 *г* KOH и 1 *мл* воды, 3 часа при 20° и 3 часа на водяной бане) — 1-(1-карбометокси-10-метилдекалин)-уксусную к-ту (XVII), выход 82,3%, т. пл. 161—162° (из этилацетата). (XVII через Ag-соль путем бромирования превращают в 1-карбометокси-1-бромметил-10-метилдекалин (выход 85%, т. кип. 135—140°/0,2 *мм*), из которого (1 *г*) описанным выше способом (2 *г* Zn-пыли, 17 *мл* лед. CH_3COOH, 15 час. при кипении) получают этиловый эфир V, выход 47,4%, т. кип. 120—122°/4 *мм*; переведен в V, т. пл. 120°. По мнению авторов ГМК-группа V отличается стереохимически от аналогичной группы подокарповой к-ты. Этиловый эфир декалиденциануксусной к-ты (из 0,099 моля **II** и 0,177 моля $CH_2(CN)COOC_2H_5$ (**XVIII**), выход 69,7%, т. кип. 170—172°/4 *мм*) при обработке CH_3MgJ (из 0,181 *г-атома* Mg и 0,046 моля CH_3J) в присутствии Cu_2J_2 дает этиловый эфир 1-(1-метилдекалил)-циануксусной к-ты (выход 53,7%, т. кип. 150—152°/0,6 *мм*), из которого через 1-(1-метилдекалил)-ацетонитрил получен VI, выход 70,6%, т. кип. 100—105°/3 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 183—184° (из сп.). Аналогичным путем этиловый эфир 1-(3,3-диметилциклогексилиден)-циануксусной к-ты (из 0,190 моля **III** и 0,407 моля **XVIII**, выход 62%, т. кип. 130—132°/4 *мм*) превращают в этиловый эфир 1-(1,3,3-триметилциклогексил)-циануксусной к-ты (выход 64,6%, т. кип. 138—140°/6 *мм*), из которого получают **VII**, выход 69,4%, т. кип. 96°/6 *мм*; СК, т. пл. 165—166° (из разб. сп.). Этим же способом из **XV** получен неожиданный этиловый эфир 1-(1,10-диметилдекалил)-циануксусной к-ты, а метиловый эфир 1-(10-метилдекалил)-циануксусной к-ты (**XVIa**) (выход 26,6%, т. кип. 155—160°/1 *мм*), что установлено по ИК-спектру, а также сравнением **XVIa** с заведомым образцом XVIa, полученным путем обработки 48 час. **XV** амальгамой Al. **XVIa** таким же способом как **XII** переводят в 1-(10-метилдекалил)-ацетонитрил, выход 57,6%, т. кип. 128—130°/6 *мм*, а затем как **XIII** (кипячением 4 часа) — в 1-(10-метилдекалил)-ацетофенон, выход 83%, т. кип. 165—170°/0,7 *мм*; ДФГ, т. пл. 207° (из этилацетата). По мнению авторов аномальность р-ции **XV** с CH_3MgJ обусловлена строением аксиально-ориентированного промежуточного комплекса и взаимодействием его с ангулярной CH_3-группой. **I** синтезирован из 1,3-дикето-10-метилдекалина (**XIX**), полученного описанным ранее методом (Deno N. C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3940) через 1-кето-3-хлор-10-метил-Δ^2-окталин (**XX**). Строение **I** подтверждено получением 1-метилнафталина при обработке CH_3MgJ с последующим дегидрированием. Р-р 0,15 моля **XIX** в 50 *мл* $CHCl_3$ кипятят 3 часа с 0,055 моля PCl_3 и получают **XX**, выход 57,1%, т. кип. 126—128°/6 *мм*. Р-р 14,2 *г* **XX** в 40 *мл* спирта гидрируют над 5%-ным Pd/C и выделяют **I**, выход 84%, т. кип. 130—132°/12 *мм*; СК, т. пл. 206—207° (из разб. сп.). Смесь 0,015 моля **I**, 0,03 моля **XVIII**, 6 *мл* C_6H_6, 1,5 *мл* CH_3COOH и 0,4 *г* CH_3COONH_4 кипятят 36 час., получают **XV**, выход 66,4%, т. кип. 175—180°/4 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 39509.

С. Кустова

46899. Маррубиин. Часть I. Продукты окисления. Харди, Ригби, Муди (Marrubiin. Part I. Oxidation products. Hardy D. G., Rigby W., Moody D. P.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2955—2964 (англ.)

Подтверждено, что кетолактон $C_{14}H_{20}O_3$ (**I**), образующийся при окислении ангидромаррубиина (**II**) (Ghigi, Gazz. chim. ital. 1948, 78, 856), представляет собой лактон 8-окси-1,6,10-триметил-5-кетодекалинкарбоновой-1 к-ты (**Ia**, к-та), откуда следует, что маррубиин (**III**) обладает строением (**IIIa**). **I** образуется наряду с тетрагидрофурилуксусным альдегидом (**IV**) также при озонолизе ангидротетрагидромаррубиина (**V**). Окисление **Ia** приводит к 1,6,10-триметил-5,8-дикетодекалинкарбоновой-1 к-те (**VI**), превращающейся при дегидрировании с SeO_2 в 1,6,10-триметил-5,8-дикето-Δ^6-окталинкарбоновую-1 к-ту (**VII**), а при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ — в смешанный ангидрид (**VIII**) CH_3COOH и **VI** или (в присутствии CH_3COONa) в лактон 8-ацетокси-8-окси-1,6,10-триметил-5-кетодекалинкарбоновой-1 к-ты (**IX**). Последний при пиролизе дает лактон 8-окси-1,6,10-триметил-5-кето-Δ^7-окталинкарбоновой-1 к-ты (**X**). При окислении маррубииновой к-ты (**Xa**) щел. $KMnO_4$ образуются HCOOH (указывает на наличие фуранового кольца в боковой цепи) и γ-лактон β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,5-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**XI**), которой ранее (Bernardi, Ghigi, Ricerca sci., 1947, 17, 937) ошибочно была приписана ф-ла $C_{13}H_{20}O_4$. Лактон β-(5-карбокси-1-окси-2,5,9-триметил-4-кетодекалил-1)-пропионовой к-ты (**XII**), полученный окислением **XI**, дает в условиях р-ции Кижнера циклич. гидразон (**XIIa**). Окисление **XII** или **XI** щел. $KMnO_4$ приводит к γ-лактону β-(5-карбокси-1,10-диокси-2,5,9-триметил-4-кетодекалил-1)-пропионовой к-ты, который в условиях р-ции изомеризуется в лактокислоту (**XIII**), переходящую при каталитич. гидрировании в оксидилактон (**XIV**). При декарбоксилировании в слабощел. среде **XIII** дает смесь изомерных лактонов (**XV**) и (**XVI**); последний при кипячении с NaOH переходит в **XV**. При восстановлении **XV** дает тетрол (**XVII**) и диоксилактон (**XVIII**), не реагирующий с HJO_4, но восстанавливающий $(CH_3COO)_4Pb$. **XV** не реагирует с $(C_6H_5)_3CNa$; с C_6H_5MgBr или *трет*-C_4H_9MgCl дает неидентифицированное в-во $C_{16}H_{24}O$ (**XIX**). На основании этих данных и исследования УФ-спектров авторы отвергают ф-лы, предложенные ранее для **XIII** и **XIV** (РЖХим, 1956, 78259). Лактон **XIII** идентичен соединению, которому ранее

ошибочно приписывалась ф-ла $C_{14}H_{20}O_4$ (Ghigi, см. ссылку выше). 50 *г* III гидрируют с 10%-ным Pd/C и с PtO_2 в CH_3COOH, продукт хроматографируют (в C_6H_6) на SiO_2. Смесью C_6H_6-спирт (98 : 2) вымывают тетрагидромаррубиин (XX), выход 30 *г*, т. пл. 123,5° (из эф., цинеола или этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ +31,8° (*c* 2,8). Дальнейшим вымыванием смесью C_6H_6-спирт (98 : 2 и 9 : 1) выделяют гексагидромаррубиины с т. пл. 79—80° (из эф.), $[\alpha]^{21,5}D$ +32,6° (*c* 2,7) и с т. пл. 153—154° (из сп.), $[\alpha]^{21,5}D$ +47,9° (*c* 2,6). 0,333 *г* тетрагидромаррубииновой к-ты окисляют CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH (30°, 2 часа), продукт хроматографируют на SiO_2. Смесью C_6H_6-спирт (96 : 4) вымывают кетокислоту $C_{20}H_{32}O$ (XXI), т. пл. 159° (из этилацетата-петр. эф.). 5 *г* XX и 12 *мл* $SOCl_2$ кипятят 15 мин., продукт хроматографируют (в C_6H_6) на SiO_2. C_6H_6 вымывают S-содержащие в-ва, а C_6H_6 +1% спирта — V, выход 12—37%, т. пл. 125—126° (из эф.), $[\alpha]^{16,5}D$ + +55,2° (*c* 0,9). Р-р 2 *г* XX и 0,44 *мл* PCl_3 в C_6H_6 кипятят 15 мин.; выделяют **V**, выход 28—31%. **V** озонируют при —30° в CH_2Cl_2, продукт разлагают водой и с паром отгоняют IV; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 144—145° (из сп.). Остаток, не перегоняющийся с паром, представляет собой **I**, выход 74%, т. пл. 196° (из CH_3OH или CH_3COOH); оксим, т. пл. 184—185,5° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 250—251,5° (из этилацетата). Окислением **V** посредством $KMnO_4$ в 66%-ной CH_3COOH и хроматографированием продукта р-ции на SiO_2 (вымывают C_6H_6 + 1% спирта) получают окись $C_{20}H_{30}O_4$ (**XXII**), т. пл. 115° (из эф.-петр. эф.). Дегидратацией **III** по ранее описанному методу (Lawson и др., J. Chem. Soc., 1939, 487), но при сокращении времени нагрева до 30 мин. синтезируют II, выход 27%, т. пл. 98° (из CH_3OH), $[\alpha]^{16}D$ +34° (*c* 1,65). 0,7 *г* I и 0,3 *г* КОН в 2-этоксиэтаноле (3 *мл*), содержащем немного воды, нагревают 1 час при 100°, выделяют **Iа**, выход 0,7 *г*, т. пл. 178° (из бзл.), $[\alpha]^{25}D$ —43,4° (*c* 0,42). Р-р 0,68 *г* **Iа** и 0,18 *г* CrO_3 в 90%-ной CH_3COOH выдерживают 12 час. при 25°. После обычной обработки и хроматографирования маточных р-ров на SiO_2 (вымывание C_6H_6-сп., 99 : 1) выделяют VI, выход 83%, т. пл. 109—110° (из бзл.), $[\alpha]^{25}D$ +60° (*c* 0,95). 0,2 *г* **VI** и 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., добавляют 0,025 *г* CH_3COONa, кипятят еще 30 мин. Р-ритель отгоняют и выделяют **IX**, т. пл. 163—164° (из бзл.-эф.), $[\alpha]^{20}D$ +162°. Из маточных р-ров хроматографированием на SiO_2 выделяют **X** (вымывают C_6H_6) и дополнительное кол-во **IX** (вымывают C_6H_6, содержащим 1—2% спирта). В тех же условиях, но в отсутствие CH_3COONa, **VI** переводят в **VIII**, т. пл. 172—173° (из эф.). При нагревании в атмосфере N_2

IIIа; XIII, XIV; XV; XVI

XIII R = O, R' = <OH, CH₂CH₂COOH ; XIV R = <H, OH , R' = лактонное кольцо (O—CO)

(250°, 10 мин.) **IX** переходит в **X**, т. пл. 130—132° (из эф.), $[\alpha]D$ +28,7°. Смесь 0,94 *г* **VI** и 0,4 *г* SeO_2 в 10 *мл* диоксана и 0,5 *мл* воды кипятят 1,5 часа, продукт р-ции хроматографируют (в C_6H_6) на SiO_2. Смесью C_6H_6-спирт (99 : 1) вымывают **VII**, т. пл. 140,5° (из бзл.-петр. эф.), $[\alpha]^{27}D$ +139° (*c* 0,91). Р-р 12,6 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды добавляют сразу к 7 *г* **Xа** и 3,5 *г* NaOH в 100 *мл* воды. Хроматографированием продукта р-ции на SiO_2 (вымывают C_6H_6-сп., 98 : 2) выделяют лактон XI, т. пл. 225° (разл.; из CH_3OH), и XI, выход 70—75%, т. пл. 214—215° (разл.; из этилацетата), $[\alpha]^{22}D$ —18,7° (*c* 6,1); метиловый эфир **XI**, т. пл. 164° (из бзл.-циклогексана); ацетат **XI**, т. пл. 262—263° (их этилацетата-циклогексана). 9 *г* CrO_3 в 150 *мл* 90%-ной CH_3COOH добавляют к р-ру 39 *г* **XI** в 150 *мл* 90%-ной CH_3COOH, через 12 час. упаривают досуха и выделяют **XII**, выход 34,52 *г*, т. пл. 222—223,5° (из 80%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +76,6° (*c* 3,9); оксим **XII**, т. пл. 270—272° (разл.; из CH_3COOH); метиловый эфир **XII** (**XIIб**), т. пл. 165,5° (из бзл.-циклогексана); оксим **XIIб**, т. пл. 195—196,5° (из бзл.-циклогексана). 0,632 *г* **XII** бромируют в CH_3COOH (20°, 18 час.) до α-бромпроизводных, т. пл. 195—197° (из этилацетата циклогексана) и т. пл. 220°. При обработке последних пиридином или хинолином не удалось выделить индивидуальных в-в. Смесь 0,155 *г* **XII**, 1 *мл* $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ и C_2H_5ONa (из 0,16 *г* Na) в диэтиленгликоле нагревают 4 часа при 200°. После подкисления $CHCl_3$ извлекают **XIIа** т. пл. 261—263° (из сп.). 150 *мл* 5%-ного р-ра $KMnO_4$ добавляют при охлаждении к р-ру 5,2 *г* **XII** в 100 *мл* 2,6%-ного КОН. Через 12 час. выделяют **XIII**, выход 76%, т. пл. 210—210,5° (разл.; из сп.). В тех же условиях **XI** дает **XIII** с выходом 30%; метиловый эфир **XIII**, т. пл. 108—108,5° (из бзл.-эф.); оксим **XIII**, т. пл. 279—281° (разл.; из сп.). При гидрировании с PtO_2 в CH_3COOH **XIII** переходит в **XVI**, т. пл. 156,5—158° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —4,1° (*c* 1,7). При нагревании в атмосфере N_2 **XIII** дает дилактон, т. пл. 210—210,5°; оксим, т. пл. 290—292° (разл.; из пиридина и сп.). **XIII** лактонизируется также при перекристаллизации. Смесь 3,04 *г* **XIII**, 2 *г* 85%-ного КОН 10 *мл* 2-этоксиэтанола, содержащего 3 капли воды, кипятят 15 мин.; кристаллизацией продукта р-ции выделяют **XV**, выход 1,25 *г*, т. пл. 161—162°; оксим **XV**, т. пл. 219—220° (из водн. сп. или этилацетата). Из маточных р-ров при упаривании выпадает **XVI**, т. пл. 181—182° (из этилацетата и эф.). 0,523 *г* **XV** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 7 час.), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. C_6H_6, содержащим 2% спирта, вымывают **XVIII**, выход 15 *мг*, т. пл. 197—199° (из эф.), а смесью C_6H_6-спирт (95 : 5) — **XVII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 146—147° (из эф.). **XVIII** образуется также при гидрировании **XV** с PtO_2 в CH_3COOH. Кипячение (1 час) эфирного р-ра **XV** с 6—7 молями C_6H_5MgBr или *трет*-C_4H_9MgCl приводит к **XIX**, т. пл. 212,5° (из эф.). Еноллактон **XII** (0,1 *г*) озонируют в CCl_4 при —20°, озонид окисляют HNO_3, продукт р-ции этерифицируют CH_2N_2, эфир выдерживают 4 дня в р-ре конц. HBr (к-ты), продукт кипятят с $(CH_3CO)_2O$ и хроматографируют на SiO_2. Выделяют неидентифицированные в-ва с т. пл. 110—115° (вымывают C_6H_6) и с т. пл. 240—245° (разл.; из диоксана) (вымывают C_6H_6-сп., 95 : 5). 0,88 *мл* 6%-ной H_2O_2 добавляют по каплям к 0,52 *г* еноллактона **XII** в 5 *г* *трет*-C_4H_9OH, содержащего 15 капель 1%-ного водн. OsO_4, продукт хроматографируют на SiO_2. C_6H_6-спиртом (98 : 2) вымывают в-во $C_{17}H_{22}O_5$, т. пл. 216—219° (из сп.-эф.), а C_6H_6-спиртом (95 : 5) — γ-лактон -β- (5-карбокси-1,3-диокси- 2,5,9 -триметил-4-кетодекалил-1)-пропионовой к-ты (**XXIII**), т. пл. 211—215° (разл.; из сп.); метиловый эфир т. пл. 199—200°. Пиролиз **XXIII** сопровождается отщеплением CO_2 и приводит к в-ву с т. пл. 208—210°. При окислении HNO_3 **III** и **VII** не дают кристаллич. продуктов, тогда как абиетиновая к-та в этих условиях дает кристаллич. диметилциклогексантрикарбоновую к-ту. На этом основании авторы считают, что CO_2H-группа в **Xа** β-ориентирована (как в подокарповой к-те). Приведены данные об УФ-спектрах **I**, **II**, **Iа**, **VI** — **IX**, **XII** — **XVI**, **XIX**, **XXI**, **XXII**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

Л. Бергельсон

46900. Маррубиин. Часть II. Связь с амбреинолидом. Берн, Ригби (Marrubiin. Part II. Correla-

tion with ambreinolide. **Burn D., Rigby W.**), J. Chem. Soc., 1957, July, 2964—2974 (англ.)

Лактон (I) β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметилдекалин-1)-пропионовой к-ты (II), образующийся при нагревании маррубиина (III), дает с *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ дилактон II (IV) и лактон β-(5-карбокси-1-окси-2,5,9-триметил-Δ^4-окталил)-пропионовой к-ты (V). Последний при нагревании декарбоксилируется, образуя лактон β-(1-окси-2,5,9-триметил-$\Delta^{5(10)}$-окталил-1)-пропионовой к-ты (VI), окисляющийся при действии $KMnO_4$ в кислой среде до лактона β-(5,10-эпокси-1-окси-2,5,9-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**VII**), а при действии OsO_4 — до 1-лактона β-(1,5,10-триокси-2,5,9-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**VIII**). При обработке VI SeO_2 или при кипячении **VII** с H_2SO_4 образуется лактон β-(1,2,6(или 3), 7,8,9-гексагидро-1-окси- 2,5,9- триметилнафтил- 1)- пропионовой к-ты (IX), превращающийся при восстановлении $LiAlH_4$ в 3-(1,2,6,7,8,9-гексагидро-1-окси-2,5,9-триметилнафтил-1)-пропанол-1 (X). При дегидратации **IX** и **X** не ароматизируются, а дают неидентифицированные продукты, обладающие спектрами диенов. Обработка **IV** $(COOC_2H_5)_2$ приводит к дилактону α-этоксалил-β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметилдекалил- 1)- пропионовой к-ты (XI), превращающемуся при действии SO_2Cl_2 в дилактон α-хлор-α-этоксалил-β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**XII**). С CH_3OH **XII** дает полукеталь (**XIIa**), который при гидролизе переходит в дилактон α-хлор-β-(5-карбокси-1,4-диокси- 2,5,9 -триметилдекалил - 1) - пропионовой к-ты (XIII). При озонировании **XI** дает дилактон α-кето-β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (XIV) и смешанный ангидрид (**XV**), переходящий при обработке NH_2OH в лактон 5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметилдекалил-1- ацетоксамовой к-ты (XVI). При плавлении **XV** декарбоксилируется, превращаясь в смесь лактона 8-окси-1,6,10-триметил-5-метилендекалин-1-карбоновой к-ты (**XVII**) и 5→→4-лактона 5-карбокси-4-окси-2,5,9-триметилдекалиденуксусной к-ты (XVIII), образующих при озонировании лактон 8-окси-1,6,10-триметил-5-кетодекалин-1-карбоновой к-ты (XIX), идентичный с продуктом, полученным ранее окислением ангидромаррубиина и ангидротетрагидромаррубиина. Гидрогенолиз дилактона β-(5-карбокси-1,4-диокси-2,5,9-триметил —Δ^3-окталил-1)-пропионовой к-ты (XX) приводит к смеси IV и лактона β-(5-карбокси-1-окси-2,5,9-триметилдекалил-1)- пропионовой к-ты (XXI), хлорангидрид которой при восстановлении по Розенмунду дает лактон β-(5-формил-1-окси-2,5,9-триметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**XXII**). При восстановлении последнего по Кижнеру-Хуан-Минлону получены лактон β-(1-окси-2,5,5,9-тетраметилдекалил-1)-пропионовой к-ты (**XXIII**), идентичный одному из изоамбреинолидов (Colin-Asselineau и др., Bull Soc. chim France, 1950, 720), и β-(2,5,5,9-тетраметил-Δ^1 (или Δ^2)-окталил-1)-пропионовая к-та (**XXIV**), синтезированная ранее из амбреина (Dietrich, Lederer, Helv. chim. acta., 1952, **35**, 1148). На основании этих данных для **III** предлагается ф-ла (**IIIa**). 12,5 *кг* высушенных растений *Marrubium vulgare* экстрагируют 72 часа теплым ацетоном, фильтруют (остаток А), фильтрат упаривают, остаток хроматографируют (в C_6H_6 + 2% спирте) на SiO_2. Тем же р-рителем вымывают III, выход (неочищ.) 206 *г*, т. пл. 160° (из этилацетата), [α]D +35,8° (*c* 1,2); смесью C_6H_6-спирт (95 · 5) вымывают неидентифицированное в-во $C_{15}H_{10}O_4$-$(OCH_3)_2$ (XXV), т. пл. 215° (разл.; из диоксана), а вымыванием CH_3OH выделяют в-во $C_{17}H_{30}O_3$, т. пл. 280—282° (из этоксиэтанола). Хроматографированием фракции А на Al_2O_3 выделяют гентриаконтан, т. пл. 68,5—69,5°, а из бензольного маточного р-ра от **III** получают β-ситостерин, т. пл. 137°. 5,5 *г* **I** нагревают несколько минут в атмосфере N_2 при 230°, получают **IV**, выход ~100%, т. пл. 163—164° (из этилацетата-циклогексана или цинеола), $[\alpha]^{25}D$ +29,3°. Р-р 6 *г* **III** в 60 *мл* CH_3COOH добавляют к 14 *г* CrO_3 в 140 *мл* 85%-ной CH_3COOH, выдерживают 2 дня, продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом (+2% спирта) вымывают **IV**, выход 1,35 *г*. Р-р 0,5 *г* **I** и 0,05 *г* CH_3COONa в 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом (+2% спирта) вымывают последовательно IV, выход 0,13 *г*, и ацетат **II**, выход 0,3 *г*, т. пл. 262—263°. Р-р 1 *г* **IV** в 4 *мл* $(COOC_2H_5)_2$ и 1,6 *мл* 5%-ного спирт. р-ра C_2H_5ONa нагревают 1 час при 50—60°/100 *мм* и 2 часа при 20 *мм*, выделяют XI, т. пл. 184,5—185° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +36,01° (*c* 1,83); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242,5—244° (разл.; из хлф.-сп.). 0,4 *г* **XI** и 20 *мл* SO_2Cl_2 кипятят 30 мин., продукт хроматографируют на SiO_2. C_6H_6 (+1% спирта) вымывают масло, которое растворяют в CH_3OH, выпадает **XIIa**, выход 0,1 *г*, т. пл. 132,5—134,5° (из CH_3OH), [α]D +5,37° (*c* 1,01). Из маточных р-ров выделяют **XIII**, выход 0,1 *г*, т. пл. 224,5—226°, [α]D +40,42° (*c* 1,01) (при перекристаллизации частично переходит в **XII**). При нагревании (250°) с коллидином (4 часа) или $(C_2H_5)_3N$ **XII** дает масло и в-во (выход 10—15%) с т. пл. 250—255° (из эф.). 0,3 *г* **XI** озонируют в $CHCl_3$ (—60°, 30 мин.), встряхивают с водой, упаривают, остаток растворяют в CH_3OH, выпадает **XV**, выход 0,1 *г*, т. пл. 195—197° (разл.; из хлф.), $[\alpha]^{21}D$ +11,07° (*c* 1,16). Из метанольного маточного р-ра хроматографированием на SiO_2 выделяют XIV (вымывают C_6H_6 + 1% спирта), выход 0,065 *г*, т. пл. 235,5—236,5° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ —31,32° (*c* 1,01); оксим (**XIVa**), т. пл. 259,5—261,5° (из сп.), метиловый эфир **XIVa** (получают действием CH_2N_2 при 0°), т. пл. 187,5—188,5° (разл.; из эф.). 0,046 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ добавляют к р-ру 0,344 *г* **XV** в 0,75 *мл* пиридина, подкисляют, эфиром извлекают **XVI**, выход 0,13 *г*, т. пл. 232,5—234,5° (разл.; из сп). 1,1 *г* **XV** нагревают (210—220°, атмосфера N_2) до прекращения выделения газов, продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом вымывают **XVII**, выход 0,48 *г*, т. пл. 117—118,5° (из водн. CH_3OH), [α]D +2,04° (*c* 2,0); вымыванием C_6H_6 + 1% спирта выделяют **XVIII**, выход 0,62 *г*, т. пл. 229—230°, $[\alpha]^{23}D$ +42,57° (*c* 1,01); метиловый эфир (CH_2N_2), т. пл. 169,5—170,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +64,9° (*c* 1,64). **XVII** озонируют в CH_2Cl_2 при —60°, упаривают, остаток разлагают р-ром $K_4Fe(CN)_6$ и подвергают перегонке с паром (отгоняется CH_2O), из остатка $CHCl_3$ извлекают **XIX**, т. пл. 194,5—196° (из CH_3OH). Озонолиз **XVIII** (—20°) также приводит к **XIX**. 0,164 *г* **XVIII** нагревают при 140—250°, продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом +1% спирта вымывают **XVII**, выход 0,12 *г*, т. пл. 111—113° (из CH_3OH). 0,9 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ добавляют при охлаждении к р-ру 1 *г* **I** в 0,6 *мл* пиридина, выдерживают 12 час. при 20°, подкисляют, экстрагируют $CHCl_3$, из экстракта спиртом осаждают **V**, выход 0,3 *г*. Из маточных р-ров хроматографированием на SiO_2 (вымывают C_6H_6 +0,5% спирта) выделяют **IV**, выход 0,34 *г* и 0,17 *г* **V**, т. пл. 249—251° (разл.; из сп.), [α]D +32,1° (*c* 0,87). **V** не дает кристаллич. продуктов при озонировании и окислении щел. $KMnO_4$ или CrO_3. 0,15 *г* **V** нагревают в атмосфере N_2 при 260°, получают

VI, выход 0,11 *г*, т. пл. 121,5—123,5°, $[\alpha]^{26}D$ +81° (*c* 2,53). При гидрировании с PtO_2 VI переходит в в-во с т. пл. 97,5—99,5°. 22 *мл* 4%-ного р-ра $KMnO_4$ в 50%-ной водн. CH_3COOH добавляют к 1,04 *г* **VI** в 10 *мл* CH_3COOH, выдерживают 30 мин., продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом +1% спирта вымывают VII, выход 0,42 *г*, т. пл. 136—137° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ +7,5° (*c* 1,66). Р-р 0,7 *г* **VII** в 15 *мл* 85%-ного спирта, содержащего 3 капли H_2SO_4, кипятят 45 мин., получают IX, выход 0,63 *г*, т. пл. 107—108° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ —292,2° (*c* 0,98). При кипячении с SeO_2 в водн. диоксане IX переходит в в-во с т. пл. 165—167°. 0,1 *г* VI и 0,05 *г* SeO_2 в 2 *мл* диоксана, содержащего 2 капли воды, кипятят 40 мин., продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом +1% спирта вымывают **IX**, выход 0,02 *г*. 10 *мл* 1%-ного водн. р-ра OsO_4 добавляют к 0,1 *г* VI в 4 *мл* *трет*-C_4H_9OH, комплекс разлагают H_2SO_3, продукт хроматографируют на SiO_2. Смесью C_6H_6-спирт (95 : 5) вымывают **VIII**, т. пл. 189,5—190,5° (из ацетона), $[\alpha]^{16}D$ —29,5° (*c* 1,2). **IX** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 1,5 часа) до **X**, т. пл. 100—101,5° (из ацетона), $[\alpha]^{26}D$ —192,6° (*c* 1,7); *n*-нитробензоат, т. пл. 92—93° (из петр. эф.). Р-р 5,37 *г* γ-лактона β-(5-карбокси-5-кето-2,5,9-триметил-*транс*-декалил-1)-пропионовой к-ты в 55 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 2 часа в атмосфере N_2, добавляют 0,04 *г* CH_3COONa, кипятят еще 2 часа и выделяют **XX**, выход 3,44 *г*, т. пл. 141—142° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —138° (*c* 1,68). 0,5 *г* XX гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH до **IV**, выход 0,14 *г* и XXI, выход 0,39 *г*, т. пл. 273,5—275,5°, $[\alpha]^{21}D$ —4,24° (*c* 2,79); метиловый эфир (CH_2N_2), т. пл. 134—136° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ 0 ±0,75° (*c* 2,06). 0,5 *мл* $SOCl_2$ и 1 каплю пиридина добавляют при 0° к суспензии 1 *г* XXI в 8 *мл* эфира, выдерживают 4,5 часа при 20°, продукт гидрируют с 5%-ным $Pd/BaSO_4$ в ксилоле (2,75 часа) до **XXII**, выход 0,83 *г*, т. пл. 136,5—137,5 (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —33,55° (*c* 2,65); семикарбазон, т. пл. 232—234° (разл.; из CH_3OH) · 4,5 *г* **XXII**, 50 *мл* диэтиленгликоля, 25 *мл* спирта, C_2H_5ONa (из 0,45 *г* Na) и 15 *мл* NH_2NH_2 кипятят 1,5 часа, добавляют C_2H_5ONa (из 1,4 *г* Na и 25 *мл* спирта) и 8 *мл* C_6H_6, отгоняют летучие в-ва, нагревают смесь 5 час. при 200°, продукт р-ции хроматографируют на SiO_2. Бензолом вымывают последовательно **XXIV**, выход 2,8 *г*, т. пл. 122—123,9° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +86,3° (*c* 1,16), и **XXIII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 96,5—97,5° (из бзл.-CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —10,1°. Спирт. р-р C_2H_5ONa (из 0,04 *г* Na) добавляют к р-ру 0,1 *г* **XXIII** в 1,5 *мл* диэтиленгликоля, спирт отгоняют, остаток нагревают 5 час. при 200°, продукт хроматографируют на SiO_2. Бензолом вымывают XXIV. 0,2 *г* **XXIV** гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH до β-(2,5,5,9-тетраметилдекалил-1)-пропионовой к-ты, выход 0,18 *г*, т. пл. 137,5—138,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ +37,73° (*c* 2,36). **XXIV** гидроксилируют посредством OsO_4, продукт хроматографируют на $Al_2O_3 \cdot C_6H_6$ + + 0,5% спирта вымывают γ-лактон β-(1,2,-диокси-2,5,5,9-тетраметилдекалил-1)-пропионовой к-ты, т. пл. 142,5—144° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ —3,75° (*c* 1,47). Приведены данные об УФ-спектрах **VI**, **IX—XI**, **XIV**, **XV**, **XVII**, **XVIII**, метилового эфира **XVIII**, **XXV** и об ИК-спектрах **III** и **XX**. Л. Бергельсон

46901. **Исследование пространственного течения катализируемой кислотами циклизации терпеноидных полиенов. 1. Циклизация 7,11-диметилдодекатриен-2(*транс*), 6(*транс*), овой-10 и 7,11-диметилдодекатриен-2(*цис*), 6(*транс*), овой-10 кислоты.** Штадлер, Нехватал, **Фрей, Эшенмозер** (Untersuchungen über den sterischen Verlauf säurekatalysierter Cyclisationen bei terpenoiden Polyenverbindungen. I. Mitteilung. Cyclisation der 7,11-Dimethyl-2(*trans*), 6(*trans*), 10-dodecatrien- und der 7,11-Dimethyl-2(*cis*), 6(*trans*), 10-dodecatriensäure. Stadler P. A., Nechvatal A., Frey A. J., Eschenmoser A.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 5, 1373—1409 (нем.)

Изучена циклизация 7,11-диметилдодекатриен-2(*транс*), 6(*транс*), 10-овой к-ты (**I**), ее метилового эфира (**II**) и метилового эфира (**III**), 7,11-диметилдодекатриен-2(*цис*), 6(*транс*), 10-овой к-ты (**IV**) под влиянием смеси $HCOOH$-H_2SO_4. **I** синтезирована из геранилацетона (**V**), образующего при конденсации с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa и последующем восстановлении посредством $LiAlH_4$ 8,12-диметилтридекатриен-3,7,11-диол-1,2 (**VI**). При окислении $(CH_3COO)_4Pb$ **VI** дает 7,11-диметилдодекатриен-2(*транс*), 6(*транс*), 10-аль-1 (**VII**), окисляющийся в присутствии Ag_2O до **I**. Синтез **III** осуществлен конденсацией геранилбромида (**VIII**) с $CH{\equiv}CHCH_2MgBr$ в 6,10-диметилундекадиен-5(*транс*), 9-ин-1 (**IX**), который карбоксилируют с помощью C_6H_5Li и CO_2 в 7,11-диметилдодекадиен-6(*транс*), 10-ин-2-овую-1 к-ту (**X**). Парц. гидрирование метилового эфира **X** приводит к **III**. При циклизации **II** и **III** под влиянием $HCOOH$-H_2SO_4 (9 : 1) образуются метиловый эфир (**XI**) 2α-окси-5,5,9β-триметил-*транс*-декалинкарбоновой-1β к-ты (**XII**) и 1α-изомер **XI** (**XIII**), окислением которых получают соответственно метиловый эфир 5,5,9β-триметил-*транс*-декалон-2-карбоновой-1β к-ты (**XIV**) и 1α-изомер **XIV** (**XV**), изомеризующийся под влиянием *трет*-$C_5H_{11}OK$ в **XIV**. Гидрирование **XIV** или восстановление **XIV** $NaBH_4$ приводит к метиловому эфиру (**XVI**) 2β-изомера **XII** (**XVIa**), тогда как **XV** каталитически не гидрируется, а при восстановлении $NaBH_4$ переходит в смесь **XIII** и его 2β-изомера (**XVII**). Метансульфонат (МС) **XVIa** при нагревании с CH_3ONa переходит в метиловый эфир (**XVIII**) 5,5,9-триметил-*транс*-Δ^1-окталинкарбоновой-1 к-ты (**XIX**), образующей при каталитич. гидрировании 5,5,9β-триметил-*транс*-декалинкарбоновую-1β к-ту (**XX**), ИК-спектр которой идентичен с ИК-спектром (+)-**XX**, полученной дегидратацией ланостерина (РЖХим, 1955, 543). Восстановлением **XI**, **XIII**, **XIV** и **XVII** посредством $LiAlH_4$ получают соответственно 2α-окси-1β-оксиметил-5,5,9β-триметил-*транс*-декалин (**XXI**), 1α-изомер **XXI** (**XXII**), 2β-изомер **XXI** (**XXIII**) и 1β, 2β-изомер **XXI** (**XXIV**). В то время как **XXI** и **XXIII** легко дают ацетониды, **XXII** и **XXIV** образуют ацетониды лишь с небольшим выходом и в более жестких условиях. Аксиальные OH-группы в **XVI** и **XVII** окисляются CrO_3 быстрее экваториальных OH-групп **XI** и **XIII**. Однако **XI** окисляется в 6 раз медленнее **XIII**, а **XVI** — в 3 раза медленнее **XVII**. Вероятно, относительная трудность окисления **XI** и **XVI** объясняется взаимодействием CO- и $COOCH_3$-групп в продуктах окисления. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения теории стерич. направленности циклизации полиенов (см. РЖХим, 1957, 51370). К 36,5 *г* Na в 1000 *мл* эфира добавляют последовательно 158 *мл* абс. спирта (по каплям), 243 *г* $(COOC_2H_5)_2$ (порциями по 5 *мл*) и 258 *г* **V**, перемешивают 2 часа и выдерживают 12 час. при 20°. Продукт р-ции (390 *г*) восстанавливают $LiAlH_4$ (100 *г*) в эфире до **VI**, выход 52%, т. кип. 151—157°/0,12 *мм*, $n^{21}D$ 1,4949, d^{21}_4 0,9397. Р-р 91,4 *г* **VI** в 600 *мл* C_6H_6 добавляют (20 мин., 10—15°) к 171 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ в 1500 *мл* C_6H_6, перемешивают 3 часа при 20°, выдерживают 12 час. и разгонкой выделяют **VII**, т. кип. 106—107°/0,15 *мм*, $n^{22}D$ 1,4902; семикарбазон (**VIIa**), т. пл. 118° (из водн. CH_3OH и бзл.-лигр.). К смеси 16,54 *г* **VII**, 37,5 *г* Ag_2O, 60 *мл* воды и 60 *мл* CH_3OH добавляют (0—5°, 1 час) р-р 11*г* NaOH в 30 *мл* воды, перемешивают 2 часа, выдерживают 12 час. при 20° и выделяют **I**, выход 55% (неочищ.), очищают через 3-бензилтиурониевую соль (БТ) (**Ia**), т. пл. 144,5—145° (из CH_3OH). Подкислением **Ia** (HCl + Na_3PO_4, pH 2) получают чистую **I**, т. кип. 140—143°/0,05 *мм*, $n^{20}D$ 1,4912, d_4^{20} 0,9361. Гидрирование

I с PtO_2 в CH_3COOH приводит к 7,11-диметилдодекановой к-те, т. кип. 145°/0,1 *мм*. Метилированием **I** (CH_2N_2, эфир) получают **II** (очищают фильтрованием через Al_2O_3 в петр. эфире), т. кип. 100—109°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,4770, d^{20}_4 0,9128. К эфирному р-ру $HC{\equiv}CCH_2MgBr$ (из 26,1 *г* Mg и 130,5 *г* $HC{\equiv}CCH_2Br$) добавляют (10°, 4 часа) р-р 165,3 *г* **VIII** в 400 *мл* эфира, кипятят 1 час. Продукт р-ции кипятят 2,5 часа с 56 *г* KOH в 500 *мл* CH_3OH, полученное масло нагревают для удаления карбинолов с 90 *г* фталевого ангидрида и 20 *мл* пиридина (85°, 3 часа). Разгонкой и хроматографированием на Al_2O_3 (вымывают петр. эф.) вымывают смесь углеводородов $C_{13}H_{20}$ (**IXa**), т. кип. 93—99°/11 *мм*, содержащую **IX**. Р-р 21,12 *г* **IXa** в 170 *мл* эфира добавляют (20°, атмосфера N_2) к 1 н. эфирному р-ру C_6H_5Li, перемешивают 30 мин., насыщают (3 часа) CO_2 (газом), выдерживают 12 час., продукт р-ции [т. кип. 140—150°/0,1 *мм* (разл.)] этерифицируют CH_2N_2 и получают метиловый эфир **X** (**Xa**), выход 9,1 *г*, т. кип. 114—116°/0,1 *мм*, $n^{15}D$ 1,4855, d^{23}_4 0,9383. Смесь 1,07 *г* **Xa** и 3 *г* фталимида калия в 12 *мл* трет-$C_5H_{11}OH$ кипятят 8 час. в атмосфере N_2, добавляют р-р 7 *г* KOH в 200 *мл* водн. спирта (1 : 1), кипятят 48 час. Продукт р-ции (выход 180 *г*, т. кип. 120—135°/11 *мм*, $n^{10}D$ 1,4693) содержит **V**; **семикарбазон V** очищают хроматографированием на силикагеле (вымывают C_6H_6-эф., 5 : 2 — 2 : 1), т. пл. 87—89° (из гексана). 4,87 *г* **Xa** гидрируют с катализатором Линдлара в гексане (25 мин.) до **III**, выход 68%, т. кип. 98—103°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4800, d^{22}_4 0,9101. К смеси 52 *мл* HCOOH и 5,2 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 2,6 *г* **I** (охлаждение, 2 часа), перемешивают 4 часа при 20°, выливают в ледяную воду, экстрагируют эфиром, эфирный р-р обрабатывают 2 н. KOH, щел. р-р выдерживают 12 час. при 10° и нагревают 30 мин. при 75°. После подкисления выделяют **XII**, выход 69%, т. пл. 232,5—234° (из диоксана-гексана, затем возгонка). Аналогично 236 *мг* **II** превращают в **XI**, выход 61%, т. пл. 91—92° (из гексана, затем возгонка при 0,02 *мм*), полученный также этерификацией **I**. В тех же условиях 2,64 *г* **III** дают **XIII**, выход 56%, т. пл. 127—128° (из гексана). При проведении циклизации **I** без последующего гидролиза и этерификации продукта р-ции CH_2N_2 получают формиат **XI** (**XIa**), выход 349 *мг* (выделяют хроматографированием на Al_2O_3, вымывают петр. эфиром), т. пл. 109° (из гексана). 260 *мг* **XI** окисляют CrO_3 в CH_3COOH (70°, 1 час) до **XIV**, выход 107 *мг*, т. пл. 83,5—84° (из эф.-пентана, затем возгонка при 60—70°/0,001 *мм*). В тех же условиях 144 *мг* **XIII** дают **XV**, выход 117 *мг*, т. пл. 100—101° (из гексана при —80° и возгонка при 90°/0,01 *мм*). Смесь 258 *мг* **XV** и *трет*-$C_5H_{11}OK$ (из 250 *мг* K) в C_6H_6 выдерживают 1 час при 20°, получают **XIV**, выход 115 *мг*. 200 *мг* **XIV** восстанавливают $NaBH_4$ (480 *мг*) в водн. CH_3OH при 20°, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **XVI**, выход 143 *мг*, т. пл. 55,5—57° (из водн. ацетона), а бензолом — неочищ. **XXIII**, выход 23 *мг*. 500 *мг* **XI** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (1 час). Омылением продукта р-ции (KOH, CH_3OH, кипячение 5 час.) получают **XVIa**, выход 286 *мг*, т. пл. 164—165° (из эф.-пентана и возгонка при 110°/10^{-3} *мм*). 150 *мг* **XV** восстанавливают $NaBH_4$ (как **XIV**), продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир.-C_6H_6 (10 : 1—2 : 1) вымывают **XVII**, выход 70%, т. пл. 115,5—116° (из гексана и возгонка при 80°/0,01 *мм*), а смесью петр. эфир.-C_6H_6 (1 : 1) и чистым C_6H_6 — **XIII**, выход 23%. К р-ру 300 *мг* **XVI** в 4 *мл* пиридина добавляют при —20° 0,3 *мл* CH_3SO_2Cl, выдерживают 12 час. при 5° и выделяют МС **XVIa** (**XXV**), выход 77%, т. пл. 105—106° (из эф.-пентана). Аналогично получают: МС **XI** (**XXVI**), выход 82%, т. пл. 105° (из эф.-пентана); МС **XIII** (**XXVII**), выход 78%, т. пл. 90,5—92 (из гексана); МС **XVII** (**XXVIII**), выход 84%, т. пл. 107,5—108° (из гексана). 473 *мг* **XXV** и 500 *мг* CH_3ONa в 20 *мл* C_6H_6 кипятят 4 часа, получают **XVIII**, выход 93%, т. кип. 100—110°/0,1 *мм*. В тех же условиях **XXVIII** (50 *мг*) дает **XVIII** с выходом 93%, **XXVII** дает **XVIII** с выходом ~ 45%, а **XXVI** не изменяется. Щел. гидролизом **XVIII** (30 *мг*) получают **XIX**, выход 75%, т. пл. 206—207° (из ацетона-гексана). 40 *мг* **XIX** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (30 мин.) до **XX**, выход 35 *мг*, т. пл. 145,5—146,5° (из эф.-пентена и возгонка при 110°/10^{-3} *мм*.). 2,4 *г* **XIV** восстанавливают $LiAlH_4$ (1 *г*) в эфире (20°, 3 часа) до **XXIII**, выход 2,06 *г*, т. пл. 153° (из ацетона-гексана). Аналогично восстанавливают: **XI** до **XXI** (20°, 1 час), выход 88%, т. пл. 95,5—96,5° (из гексана и возгонка при 85°/0,05 *мм*); **XIII** до **XXII**, выход 87%, т. пл. 127—128° (из бзл.-гексана); **XVII** до **XXIV** (кипячение 6 час.), выход 86%, т. пл. 179,5—181° (из диоксана-гексана). Р-р 50 *мг* **XXIII** и 2 капель конц. H_2SO_4 в 10 *мл* ацетона выдерживают 12 час. при 5°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают ацетонид **XXIII** (**XXIX**), выход 83%, т. пл. 33—34,5°. В тех же условиях 81 *г* **XXI** дают ацетонид **XXI** (**XXX**), выход 87%, т. пл. 100,5—101° (из водн. CH_3OH и возгонка). Аналогично, но при 20° (12 час.) из **XXII** получают некристаллич. ацетонид **XXII** (**XXXI**) с выходом 11%, а из **XXIV** получают ацетонид **XXIV**, выход 28%, т. кип. 105—115°/0,05 *мм*. Приведены кривые ИК-спектров **II**, **III**, **V**, **XX**, данные об ИК-спектрах **I**, **V**, **VII**, **VIIa**, **Xa**, **XI**, **XIa**, **XIII—XXII**, **XXIV**, **XXV**, **XXVII—XXXI** и об УФ-спектрах **VIIa**, **XVIII—XX**. Л. Бергельсон

46902. Изучение сапонинов. VIII. Приготовление моно- и диглюкуронозидов олеаноловой кислоты. Такамура (Studies on saponins. VIII. The preparation of oleanolic acid monoglucuronoside and diglucuronoside. Takamura Keiichi), Pharmac. Bull., 1956, 4, № 6, 470—472 (англ.)

Конденсацией метилового эфира олеаноловой к-ты (**I**) с метил-α-бромтриацетилглюкуронатом (**II**) получен 2-метилтриацетилглюкуронозид **I** (**III**), которому по литературным аналогиям приписана 2β-конфигурация. Омылением **III** получен 2-глюкуронозид **I** (**IV**). Конденсация Ag-соли 2-ацетата олеаноловой к-ты (**V**) с **II** привела к 28-метилтриацетилглюкуронозиду 2-ацетата олеаноловой к-ты (**VI**), а конденсация Ag-соли олеаноловой к-ты (**VII**) с **II** привела к 28-метилтриацетилглюкуронозиду олеаноловой к-ты (**VIII**), ацетилированному в **VI**. Дальнейшей конденсацией **VIII** с **II** получен 2,28-бисметилтриацетилглюкуронозид олеаноловой к-ты (**IX**), омыленный в 2,28-диглюкуронозид олеаноловой к-ты (**X**). Биологич. испытания показали, что **X** обладает активностью, сходной с активностью сапонина камелии и K-солью глицирретовой к-ты. Кипятят 4,7 *г* **I** с **II** в присутствии $Hg(CN)_2$ в сухом C_6H_6 10 час., продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, выделяют 3,9 *г* **III**, т. пл. 125° (разл.; из водн. сп.). **II** омыляют спирт. р-ром NaOH (1 час, кипячение), получают 1,5 *г* **IV**, т. пл. 241,5° (разл.; из водн. сп.). **III** омыляют спирт. р-ром NaOH. Кипячение 1 *г* **V** с **II** в C_6H_6 (3 часа) привело к 0,9 *г* **VI**, т. пл. 225° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +43,9° (*c* 1,025; $CHCl_3$), а аналогичная обработка 3,7 *г* **VII** привела к аморфному **VIII**, ацетилированному $(CH_3CO)_2O$ и пиридином в **VI**. 5,1 *г* **VII** вводят в р-цию с **II**, а затем кипятят с $Hg(CN)_2$ в ксилоле и **II** в C_6H_6 (10 час.), после хроматографирования на Al_2O_3 получают 3,3 *г* **IX**, аморфный. Омыление спирт. NaOH (1 час) превратило его в **X**, выход 24%, т. пл. 187,5° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ +19° (*c* 1; водн. сп.). Предыдущее сообщение РЖХим, 1957, 23151 В. Камерницкий

46903. Тритерпены. IV. Мусеннин, антигельминтный сапонин из коры *Albizzia anthelmintica*. Чеше, Форстман (Über Triterpene IV. Musennin, ein wurmwirksames Saponin aus der Rinde von *Albizzia*

anthelmintica. Tschesche Rudolf, Forstmann Dieter), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2383—2394 (нем.)

Выяснено строение сапонина мусеннина (**I**), антигельминтного действующего начала, выделенного из коры африканского дерева *Albizzia anthelmintica*. Экстракцией 1,5 *кг* мелкоизмельченной и высушенной коры 3 *л* CH_3OH извлекают смесь, которую растворяют в 2 *л* воды. Р-р последовательно промывают петр. эфиром, эфиром и $CHCl_3$, а затем смесью $CHCl_3$-спирт (1 : 1) извлекают концентрат **I**, из которого хроматографированием на Al_2O_3 выделяют фитостеролин (**II**), т. пл. 286—289° (из сп.), и аморфный **I**. Из водн. р-ра после упаривания выпадает сахароза (**III**), т. пл. 185°. Наилучшим методом выделения **I** из концентрата является обработка последнего смесью $CHCl_3$-CH_3OH-вода (10 : 10 : 7). При этом удаляются все примеси и выход **I** составляет 0,84% от веса коры. **I** с холестерином легко образует труднорастворимое мол. соединение, а потому, вероятно, содержится в коре в виде мол. соединения с **II**. Гидролиз **I** спирт. р-ром HCl (к-ты) приводит к эхиноцистовой к-те (**IV**), выход 100%, т. пл. 305—310°, $[\alpha]^{18}D$ +35,5° (хлф.); диацетат метилового эфира **IV**, т. пл. 200—201° (из бзл.-хлф.), $[\alpha]^{18}D$ −15 ± 1° (хлф.). Метиловый эфир **IV** (**V**), т. пл. 216—217°, $[\alpha]^{18}D$ +33 ± 1° (CH_3OH), при окислении с CrO_3 в CH_3COOH дает метиловый эфир дикетоэхиноцистовой к-ты, т. пл. 165—167° (из сп.). Строение **IV** подтверждено также его пиролизом при 270°/10⁻¹—10⁻² *мм* норэхиноцистадиенол (**VI**), т. пл. 183—186° (из CH_3OH); ацетат **VI**, т. пл. 178—180° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ +42 ± 4° (диоксан). В смеси углеводов, полученной гидролизом **I**, содержатся только **III** и L-арабиноза (**VII**) в соотношении 1 : 3. Кроме того, при мягком гидролизе и последующей хроматографии на порошкообразной целлюлозе выделены трисахарид с т. пл. 245—247°, $[\alpha]^{18}D$ +125 ± 4° (вода), трисахарид (**VIII**) с т. пл. 162—164°, $[\alpha]^{18}D$ +35 ± 5° (вода, через 10 мин.) + 80 ± 5° (через 48 час.), и α-метиларабинозид, т. пл. 175°, $[\alpha]^{18}D$ +240 ± 2° (вода). Порядок расположения глюкозы (**IX**) и **VII** в гликозидной части молекулы **I** доказан метилированием **I** с помощью Ag_2O и CH_3J и последующим гидролизом. При этом получены **V**, выход 76%, 2,4-диметиларабиноза, 2,3,4-триметилглюкоза, $[\alpha]^{20}D$ +68 ± 2°, и 2,3,4-триметиларабиноза, т. пл. 81—82°, $[\alpha]^{20}D$ +133,4° (вода). Аналогичным метилированием **VIII** и гидролизом получены те же метилгексозы. Поэтому **VIII** является L-арабинопиранозил-(1,3)-L-арабинопиранозил-(1,6)-D-глюкопиранозой и назван авторами мусеннозой. Последняя связана с **IV** и глюкозным концом посредством еще одной молекулы **VII**. Окисление **I** CrO_3 в CH_3COOH и последующий гидролиз приводят к 3-кетоэхиноцистовой к-те (**X**); следовательно, гликозидный остаток расположен в **I** не у $C_{(3)}$, а у $C_{(16)}$. Изучен также гидролиз **II**, приведший к **IX** и агликону, т. пл. 155—156° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ +11 ± 4° (хлф.), строение которого не установлено. Приведены данные об УФ-спектре **V** и ИК-спектре **X**. Сообщение III см. РЖХим, 1954, 34193.

Г. Сегаль

46904. **Нахождение илексола наряду с α- и β-амиринами в «птичьем клее» из коры *Ilex crenata* Thunberg. Ягисита** (Further occurence of ilexol along with α- and β-amyrin in the bird-lime from the bark of *Ilex crenata* Thunberg. Yagishita Kazuyoshi), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **21**, № 3, 160—165 (англ.)

В дополнение к прежним данным (РЖХимБх, 1956, 6660) о выделении из коры *Ilex integra* Thunberg и продажного «белого птичьего клея» — ацетата илексола (**I** спирт), при деацетилировании и последующем бензоилировании ацетатных фракций после выделения **I** получена смесь ацетата α-(**II** спирт) и ацетата β-амирина (**III** спирт), гидролизованных соответственно в **II** и **III**, 1,95 *кг* коры *Ilex crenata* Thunberg измельчают, сушат на воздухе и при 60° экстрагируют 45 час. эфиром. Экстракт (134,5 *г*) экстрагируют C_6H_6, бензольный экстракт (133 *г*) кипятят 40 час. с 10%-ным р-ром KOH в спирте-C_6H_6, фильтруют теплую смесь и удаляют р-рители в вакууме. Обработка остатка эфиром дает кислую фракцию, выход 64 *г*, и неомыляемую фракцию, выход 68,5 *г*, т. пл. 178—187°. Последнюю кристаллизуют из спирта, выделяют 21 *г* кристаллов (**IV**), т. пл. 180—193°, и 47,5 *г* масла (**V**). 21 *г* **IV** ацетилируют и после фракционной кристаллизации из спирта выделяют ацетат **I**, выход 0,9 *г*, т. пл. 290—291°, $[\alpha]^{14}D$ −32,28° (*c* 0,557). Опубликованная ранее $[\alpha]D$ (Iseda S., I., Pharmac. Soc. Iapan, 1952, **72**, 164) является, по мнению автора, ошибочной. Омылением ацетата **I** получают **I**, т. пл. 204—206° $[\alpha]D$ −29,05° (*c* 0,860; C_5H_5N); бензоат, т. пл. 248—249° (из этилацетата-сп., 1 : 1). Маточный р-р после выделения **I** деацетилируют, бензоилируют и бензоаты кристаллизуют из смеси этилацетат-спирт, 1 : 1. Из малорастворимой фракции выделяют бензоат **II**, выход 13,5 *г*, т. пл. 193—194° (из сп.). 47,5 *г* **V** ацетилируют, получают смесь ацетатов, выход 36,5 *г*, т. пл. 192—202° (из сп.), деацетилирование и последующее бензоилирование которой дает смесь бензоатов, т. пл. 178—195°. Кристаллизацией последней из смеси этилацетат-спирт, 1 : 1, выделяют бензоат **II**, выход 3,2 *г*, и бензоат **III**, выход 0,3 *г*. Аналогичным образом из **IV** выделяют бензоат **III**, выход 23 *г*, $[\alpha]^{14}D$ +96,67° (*c* 0,925). Приведена таблица содержания тритерпенов и ситостерина в различных сортах птичьего клея. М. Бурмистрова

46905. **Стероиды масла кокосовых орехов. Андерсен, Кравак** (The sterols of coconut oil. Andersen Bent, Krawack Børge), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 6, 997—1002 (англ.)

Исследованы стероиды, содержащиеся в смоле, полученной при перегонке жирных к-т кокосовых орехов («стероиды из смолы»), и стероиды, экстрагированные из необработанного масла кокосовых орехов («стероиды из масла»), и показано, что все стероиды масла кокосовых орехов являются производными стигмастерина (**I**). «Стероиды из смолы» содержат: **I**, α-спинастерин (**II**), β-ситостерин (**III**) и фукостерин (**IV**); в «стероидах из масла», кроме **I**—**IV**, содержатся $\Delta^{5,7,22}$-стигмастатриенин (**V**) и Δ^7-стенол. Смолу, содержащую 15—30% неомыляющегося в-ва, омыляют спирт. р-ром KOH, экстрагируют гексаном и получают после отгонки р-рителя вязкое масло, содержащее 50—70% стероидов. Аналогичная обработка сырого масла кокосовых орехов дает 0,17% неомыляемых, содержащих 30% стероидов Стероидную смесь подвергают фракционной кристаллизации из эфира, смеси спирт-гексан, *н*-пропанола. Приведены характеристики выделенных стероидов (перечислены название стероида, т. пл. в °C и $[\alpha]D$ стероида, т. пл. в °C и $[\alpha]D$ ацетата, т. пл. в °C и $[\alpha]D$ бензоата, т. пл. в °C, $[\alpha]D$ кетона, т. пл. в °C гидрированного производного стероида, % содержания стероида в «стероидах из смолы» и % содержания стероида в «стероидах из масла»): **I**, 169, −51°, 147, −55°, 162, −25°, 124, +60°, 131, +14°, 6—10, 31,5 (**I** + **IV**); **II**, —, —, —, —, —, —, 176, +22°, —, —, 3, 6 (**II** + **IV**); **III**, 133, −36°, 126, −40°, 149, −15°, —, —, 133, +12°, 66, 58; **IV**, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, 20—25, 31 (**IV** + **I**); **V**, —, —, —, —, —, —, —, —, —, —, 0, 4,5.

М. Бурмистрова

46906. **Прямое моноалкилирование стероидов в положении C-4. Атуотер** (Direct monoalkylation of steroids at C_4. Atwater Norman W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 19, 5315—5316 (англ.)

Алкилирование тестостерона (I) и 19-нортестостерона (II) приводит к получению соответственных Δ^5-4,4-диалкил- и Δ^4-4-алкилстероидов. Кипящий р-р 1,77 *г* I в 35 *мл* *трет*-C_4H_9OH (III) приливают к кипящему р-ру *трет*-C_4H_9OK (из 0,36 *г* K) в 20 *мл* III, прибавляют за 2,5 часа при кипении р-р 0,87 *г* CH_3J в 100 *мл* III и кипятят еще 0,5 часа. Продукт хроматографируют на силикагеле и вымывают смесью этилацетат-C_6H_6 (1 : 19), Δ^5-4,4-диметиландростенол-17β-он-3, выход 9%, т. пл. 184—185,5°, [α]*D* —5° (*c* 1,04), той же смесью (1 : 9) 4-метилтестостерон, выход 44%, т. пл. 168,5—170,5°, [α]*D* +137° (*c* 1,02), и I, 33%. При аналогичном алкилировании I при помощи C_3H_5Br и хроматографировании продукта на силикагеле получают: Δ^5-4,4-диаллиландростенол-17β-он-3, выход 14%, т. пл. 108—109°, [α]*D* —12° (*c* 0.66), 4-аллилтестостерон, выход 55%, т. пл. 124,5—125°, [α]*D* +125° (*c* 1,11), и I, 16%. С C_4H_9Br из I получены: 4-бутилтестостерон, выход 62%, т. пл. 127,5—128,5°, [α]*D* +113° (*c* 1,02), и диалкилированный продукт, далее не изученный. Из II при взаимодействии с 1,25 моля CH_3J в аналогичных условиях образуется Δ^5-4,4-диметил-19-норандростенол-17β-он-3, выход 16%, т. пл. 149,5—150°, [α]*D* +33° (*c* 0,36), и 4-метил-19-нортестостерон, выход 50%, т. пл. 158—159°, [α]*D* +52° (*c* 0,74); ацетат, т. пл. 128—129°, [α]*D* +42° (*c* 0,85). Для полученных в-в приведены данные УФ- и ИК-спектра, [α]*D* определены в $CHCl_3$.

М. Бурмистрова

46907. Получение 2α-метил- и 2α,4,4'-триметилстероидов. Муссерон, Винтерниц, Краст-де-Поле (Obtention de méthyl-2α et triméthyl-2α.4.4' stéroïdes. Mousseron Max, Winternitz François, Crastes de Paulet André), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 22, 1859—1862 (франц.)

Конденсация Δ^4-холестенона-3 с $(COOC_2H_5)_2$, последующее метилирование при помощи CH_3J в ацетоне в присутствии K_2CO_3 и обработка образующегося продукта CH_3ONa в CH_3OH приводит к Δ^4-2α-метилхолестенону-3, выход 30%, т. пл. 117—118°, $[\alpha]^{27}D$ +91,5°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 220—221°. Аналогичным путем из тестостерона получают 2α-метилтестостерон, выход 40%, т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{27}D$ +117,5°; ДНФГ, т. пл. 232—234°; бензилиденовое производное, т. пл. 213—215° (из сп.), и 2α-аллилтестостерон, выход 40%, т. пл. 167—169° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{27}D$ +89,3°; ДНФГ, т. пл. 214—215° (из сп.). Продукт взаимодействия CH_3J с 2-оксиметиленхолестаноном-3 в ацетоне в присутствии K_2CO_3 при кипячении с CH_3ONa в смеси CH_3OH-диоксан дает 2α-метилхолестанон-3 (I), выход 30%, т. пл. 115—116°, $[\alpha]^{27}D$ +43°; ДНФГ, т. пл. 253—255°; семикарбазон (СК), т. пл. 205—206°. I образуется также при кислом гидролизе 2α-метил-3-этилендиоксихолестана, т. пл. 101—102°, полученного в свою очередь гидрированием Δ^5-2α-метил-3-этилендиоксихолестена, т. пл. 136—137°, в присутствии Pd/C. При прямом алкилировании холестанона-3 (II) образуется 2,2'-диметилхолестанон-3 (III), выход 30%, т. пл. 99—99,5° (CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ +68,7°; ДНФГ, т. пл. 207—208° (сп.-хлф.); оксим, т. пл. 193—195°; СК, т. пл. 210—213° (CH_3OH). Кроме III, при этом выделены I, выход 50%, и II, выход 10%. III образуется и при алкилировании I. Аналогично описанному выше приготовлению I, исходя из Δ^5-4,4'-диметилхолестанона-3, получают Δ^5-2α,4,4'-триметилхолестенон-3 (IV), выход 25%, т. пл. 88—89°, $[\alpha]^{27}D$ —10,2°; ДНФГ, т. пл. 220—221°. Метилирование Δ^5-2,α-метилхолестенона-3 при помощи CH_3J в присутствии *трет*-C_4H_9OK дает IV, выход 40%. При обработке IV и I $LiAlH_4$ образуются с колич. выходом Δ^5-2α,4,4'-триметилхолестенол-3β, т. пл. 141—142° (из CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ —55°, и 2α-метилхолестанол-3β, т. пл. 136—137°, $[\alpha]^{25}D$ +13°; ацетат, т. пл. 105—106°.

М. Бурмистрова

46908. Фотохимическое превращение ацетата преднизона в нейтральном растворе. Бартон, Тейлор (The photochemistry of prednisone acetate in neutral solution. Barton D. H. R., Taylor W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 244—245 (англ.)

При облучении спирт. р-ра ацетата преднизона (I) УФ-светом образуется ацетат люмипреднизона (II), т. пл. 224—226°, [α]*D* —84° (*c* 0,80; хлф.). II при гидрировании в присутствии Pd/C дает 1,2-дигидро-II (III), т. пл. 200—203°, [α]*D* +95° (*c* 1,15; хлф.), а при действии 0,2%-ной $HClO_4$ в CH_3COOH (85°, 20 мин.) изомеризуется в IV, т. пл. 202—204°, [α]*D* —103° (*c* 0,50; хлф.), дающий при гидрировании в присутствии Pd/C

дигидропроизводное (V), т. пл. 192—195°, [α]*D* +127° (*c* 0,50; хлф.). V получен также изомеризацией III на Al_2O_3. Строение V подтверждается образованием при восстановлении V по Кижнеру и последующем окислении CrO_3 уксусной и 1-метилциклопентанкарбоновой к-т. Для полученных в-в приведены данные УФ- и ИК-спектров.

В. Коптюг

46909. О структуре йоногенина. Такэда, Оканиси, Симаока (Takeda Ken'ichi, Okanishi Tameto, Shimaoka Ariyoshi), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 7, 822 (японск.)

Из наземных частей растения *Dioscorea Tokoro* Making извлечено два новых сапогенина: когагенин и йоногенин (I). I, $C_{27}H_{44}O_4$, т. пл. 240—243°, $[\alpha]^{20}D$ —53° (хлф.), дает диацетат, т. пл. 212°. Окисление I посредством CrO_3 дало йоногеновую к-ту, $C_{27}H_{42}O_6$, т. пл. 268° (метиловый эфир, т. пл. 146°), идентичную самогеновой к-те. При нагревании димезилата I, т. пл. 155°, с NaJ образуется Δ^2-спиростен (II), окисление которого надбензойной к-той дает окись II (III), не идентичную β-окиси II, полученной ранее (РЖХим, 1956, 54570). При нагревании III с CH_3COOH получен диол, т. пл. 198°, диацетат, т. пл. 168°. Окисление II посредством OsO_4 дало самогенин, при нагревании со спирт. C_2H_5ONa последний эпимеризуется в эпипроизводное, идентичное I по т-ре плавления и ИК-спектру. На основании этих данных I придано строение 22а,25а-спиростандиола-2β,3α.

Л. Яновская

46910. Исследование стероидов. XXIX. Изучение уабагенина. II. Беккер, Эренштейн (Untersuchungen über Stereoide. XXIX. Studien am Ouabagenin. II. Nachtrag. Becker Edward J., Ehrenstein Maximilian), Liebigs Ann. Chem., 1957, 610, № 1—3, 223 (нем.)

Ацетилированием этилового эфира 3β,5,11α,14,19-пентаокси-5β.14β-этиановой к-ты (I) (см. часть I, РЖХим, 1958, 43493) [C_5H_5N, $(CH_3CO_2)O$, 20°, 40 час., продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6-$CHCl_3$, 8 : 1, 7 : 1, 6 : 1 и 3 : 1] получен 3,11,19-триацетат I, т. пл. 182—183° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{19}D$ +29 ± 1° (хлф.; *c* 0,867). Сообщение XXVIII см. РЖХим, 1957, 57627.

Л. Бергельсон

46911. Полуэфиры некоторых дигиталоидных агликонов с янтарной кислотой. Цинг, Мейер (Bernsteinsäurehalbester einiger digitaloider Aglykone. Zingg Max, Meyer Kuno), Pharmac. acta helv., 1957, 32, № 10, 393—402 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

С целью испытания фармакологич. активности синтезирован ряд полуэфиров дигиталоидных агликонов

с янтарной к-той (I). Нагреванием (2 часа, 105—110°) 0,2 *г* дигитоксигенина (II) с ангидридом I в пиридине приготовляют полуэфир II (III), выход 270 *мг*, т. пл. 233—236° (разл.; из ацетона). Метиловый эфир III, т. пл.. 195—196° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{19}D$ +19,5 ± 2° (*с* 1,5343; хлф.). К-соль III (IV) не плавится ниже 350° (из ацетона-CH_3OH). Омыление 0,5 *г* диацетата гитоксигенина (V — генин) в смеси $CH_3OCH_2CH_2OH$ и CH_3OH при 20° (480 час.) с помощью $KHCO_3$ приводит к 3-моноацетату V (VI), выход 0,3 *г*, т. пл. 215—228° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{21}D$ +36,5 ± 2° (*с* 2,079; хлф.), $[\alpha]^{20}D$ +31,8° (*с* 1,5796; сп.). Полуэфир I с VI имеет т. пл. 238—241° (из ацетона) и дает метиловый эфир с т. пл. 184—186° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{17}D$ +2,6 ± 2° (*с* 1,35; хлф.), и К-соль (VII) с т. пл. 210—212° (разл.; из ацетона-эф.). Гидролизом (кипячение 40 мин.) ацетата гитоксина в CH_3OH в присутствии 0,1 н. H_2SO_4 получают олеандригенин, т. пл. 225—228° (из ацетона-эф.), который с I дает полуэфир (VIII) с т. пл. 224—227° (из ацетона-эф.). Метиловый эфир VIII, т. пл. 184,5—186° (из ацетона-эф.; при медленном нагревании), или двойная, т. пл. 162—164°/184,5—186° (при быстром нагревании), $[\alpha]^{17}D$ −4,4 ± 2° (*с* 1,8043, хлф.). К-соль VIII (IX), т. пл. 290—295° (разл.; из CH_3OH-ацетона). Хорошо растворимые в воде соли IV, VII и IX при испытании на кошках не оказали действия на сердечную мышцу. Строение этих последних соединений подтверждено УФ-спектрами (приведены кривые и данные). Г. Сегаль

46912. Сердечные глюкозиды из *Gomphocarpus fracticosus* R. Br. II. Гомфозид. Уотсон, Райт (The cardiac glycosides of *Gomphocarpus fruticosus* R. Br. II. Comphoside. Watson T. R., Wright S. E.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 1, 79—84 (англ.)

Установлено, что выделенный авторами из *Gomphocarpus fructicosus* R. Br. сердечный глюкозид «гомфозид» (I) $C_{29}H_{44}O_8$, т. пл. 234—242°, не содержит метоксильных и ацетильных групп и при ацетилировании дает диацетат (II), неустойчивый по отношению к хромовой к-те. При кислом гидролизе I образуется гомфогенин (III) $C_{23}H_{34}O_5$. При ацетилировании III

I $R=C_6H_9O(OH)_2$, III $R=H$

получен моноацетат (IV). I и его производные обладают УФ- и ИК-спектрами, характерными для глюкозидов дигиталиса. Наличие в них ненасыщ. лактонного кольца подтверждается и качеств. р-циями. На основании этих данных для I и III предлагаются структурные ф-лы. К р-ру 94 *мг* I в 1 *мл* пиридина прибавляют 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 36 час. экстрагируют $CHCl_3$ и получают II, выход 71 *мг*, т. пл. 252—255° (из водн. CH_3OH), $\alpha^{20}D$ +32 ± 2° (*с* 0,741; хлф.). К р-ру 95,8 *мг* II в 20 *мл* CH_3COOH приливают 1 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3-CH_3COOH, через 16 час. при ~ 20° приливают еще 0,25 *мл* р-ра CrO_3-CH_3COOH и получают после обработки 15 *мг* неизмененного II. Р-р 132 *мг* I в 30 *мл* смеси Килиани (вода : CH_3COOH : HCl, 5,5 : 3,5 : 1,0) нагревают 1,5 часа при 100°, по охлаждении экстрагируют $CHCl_3$ и получают 62 *мг* неизмененного I. К р-ру 107 *мг* I в 12 *мл* CH_3OH приливают 12 *мл* 10%-ного р-ра H_2SO_4 в 75%-ном CH_3OH, кипятят 4 часа, удаляют CH_3OH в вакууме и получают III, выход 53 *мг*, т. пл. 266—270°, $\alpha^{23}D$ +46,6 ± 2° (*с* 0,60; сп.). К р-ру 30 *мг* III в 0,5 *мл* пиридина прибавляют 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 48 час. при ~20° экстрагируют $CHCl_3$ и выделяют IV, выход 21 *мг*, т. пл. 150—156° (из CH_3OH), αD +38 ± 2° (*с* 0,65; хлф.). Приведены кривые УФ-спектров I и III и ИК-спектров III и IV. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 39765. М. Бурмистрова

46913. Синтезы. Вудуорд (Synthesis. Woodward R. B.), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 155—184 (англ.)

Обзор по синтезу алкалоидов. Библ. 64 назв. Л. А.

46914. Биосинтетические теории в органической химии. Берч (Biosynthetic theories in organic chemistry. Birch A. J.), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 134—154 (англ.)

Обзор по биосинтезу алкалоидов. Библ. 19 назв. Л. А.

46915. Строение алкалоидов *Iboga*. Гутарель, Першерон, Вольфарт, Жано (Structure des alcaloides de l'boga. Goutarel R., Percheron F., Wohlfahrt J., Janot M.-M.), Ann. pharmac. franç., 1957, 15, № 6, 353—360 (франц.)

Из корней *Tabernanthe Iboga* H. Bn выделены ибогаин (I), табернантин (II), ибогамин (III) и иболютеин (IV). В отличие от I, II и III, содержащих систему индола, IV относится к системе спиро-*псевдо*индоксила. I и II имеют состав $C_{20}H_{26}ON_2$ и содержат CH_3O-группу соответственно в положении 5 и 6 индольного ядра. Сплавление I со щелочью дает 1,2-диметил-3-этил-5-оксииндол, образующийся вследствие миграции CH_3-группы, и 3-метил-5-этилпиридин (V). Окисление I по видоизмененному методу Куна — Рота указывает на наличие C_2H_5-группы. Действие 48%-ной HBr в CH_3COOH на I приводит к смеси *дес*-метилибогаина и III (разделяются на Al_2O_3). III $C_{19}H_{24}N_2$, т. пл. 163°, не может быть сплавлен со щелочью вследствие сублимируемости. Хлоргидрат III, т. пл. 247—250°, $[\alpha]D$ −51° (*с* 1; CH_3OH), при перегонке с Zn-пылью образует V и 3-метилкарбазол. На основе полученных результатов проводится анализ ф-л, возможных для I, II и III. Авторы считают правильной ф-лу, предложенную Тэйлором (РЖХим, 1958, 28937). Э. Серебряков

46916. К вопросу о поисках новых гипотензивных и седативных средств. Струков И. Т., Мед. пром-сть, 1957, № 12, 6—13

Обзор по алкалоидам *Rauwolfia*. Библ. 13 назв. В. Ш.

46917. Алкалоиды спорыньи. V. Частичный синтез восьми стереоизомерных бутаноламидов-(2)-лизергиновой кислоты. Семонский, Черный, Зикан (Mutterkornalkaloide. V. Partialsynthese von acht stereoisomeren Lyserginsäure-Butanolamiden-(2). Semonsky M., Cerny A., Zikan V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 2, 382—391 (нем. рез. русск.) См. РЖХим, 1957, 30803.

46918. Об алкалоидах *Amaryllidaceae* XVIII. Алкалоиды из растений видов *Urceolina*, *Hymenocallis*, *Elisena*, *Calostemma*, *Eustephia* и *Hippeastrum*. Бойт, Дёпке (XVIII Mitteilung über Amaryllidaceen-Alkaloide. Alkaloide aus *Urceolina*-, *Hymenocallis*-, *Elisena*-, *Calostemma*-, *Eustephia*- und *Hippeastrum*-Arten. Boit Hans-G., Döpke Werner), Chem. Ber., 1957, **90**, № 9, 1827—1830 (нем.)

Луковицы ряда растений семейства *Amaryllidaceae*, собранные в Голландии, были исследованы на содержание алкалоидов, выход которых отнесен к весу сырого материала. Из 3-летних луковиц *Urceolina miniata* Benth., сбора конца ноября, получено 0,13% смеси алкалоидов (СА), из которой выделены: тацеттин (I) 52%, гемантамин (II) 31%, ликорин (III) 4% и два новых алкалоида в кол-ве по 4% — урцеолин (IV) и урминин (V). IV, $C_{19}H_{25}O_5N$, т. пл. 189—190° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +180° (*с* 0,2, хлф.), отсутствует CH_2O_2- и имеется OH-группа, ИК-спектр схож, но не идентичен неринину (VI). Вероятно, IV является стереоизомером VI. Пикрат IV, т. пл. 188° (разл.). V, $C_{19}H_{23}O_5N$, т. пл.

177—179° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —40° (*c* 0,2; хлф), содержит группы α,β-ненасыщ. δ-лактона, N—CH_3 и 3CH_3O. Возможно, V является стереоизомером альбомакулина. Из 4-летних луковиц *Hymenocallis speciosa* получено 0,03% СА: III 66%, I 1%, VI 16%, II 2% и гиппеастрин 10%. Из 2-летних луковиц *Elisena longipetala*, сбора ноября месяца, получено 0,03% СА: III 38%, II 33% и I 17%. Из 2-летних луковиц *Calostemma purpureum*, сбора ноября месяца, получ. 0,05% СА; III 86%, II 5%, кринидин 3% и повеллин 1,5%. Из 3-летних луковиц *Eustephia yuyuensis* получено 0,25% СА: III 98%, галантамин 0,3 и галантин 0,2%. Из луковиц *Hippeastrum bifidum*, сбора конца июля, получено 0,02% СА: III 50%. Сообщение XVII см. РЖХим, 1958, 8129.

Л. Шахновский

46919. Об алкалоидах *Amaryllidaceae* XIX. Алкалоиды из трубчатых, чашечных и *Gefüllten* нарциссов. Бойт, Дёпке, Бейтнер (XIX Mitteilung über Amaryllidaceen-Alkaloide (Alkaloide aus Trompeten-Narcissen, Schalen-Narcissen und Gefüllten Narcissen. Boit Hans-G., Döpke Werner, Beitner Anita), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2197—2202 (нем.)

Из трубчатых нарциссов выделены гемантамин (I), галантамин (II), галантин (III), ликорин (IV), плувиин (V), нарциссамин (VI) ликоренин (VII), нарциссидин (VIII), гомоликорин (IX), тацеттин, фианцин и новые алкалоиды — робецин (X) и основание М (XI). Из чашечных нарциссов изолированы I, II, III, IV, V, VI, VIII, IX, XI, гиппеастрин, одулин. Из *Gefülleten* нарциссов выделены I, II, III, IV, V, VI, VII, IX, каранин, а также новые алкалоиды — дафнарцин (XII), инсуламин (XIII), иренин (XIV), нарведин (XV), основание D (XVI). Из *Cyclaminens* — нарцисса выделен новый алкалоид петомин (XVII). **X** $C_{17}H_{21}O_3N$ содержит N—CH_3- и 2 OCH_3-группы; выделен в виде йодгидрата, т. пл. 240—241° (разл.; из воды), $[\alpha]D$ —95° [*c* 0,2; диметилформамид (ДМФА)]; йодметилат, т. пл. 248—249° (разл.; из CH_3OH). **XI**, $C_{17}H_{21}O_4N$, т. пл. 253—254° (разл.; из ацетона), 221° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —40° (*c* 0,2; ДМФА), содержит 2 OCH_3- и 2 OH-группы; перхлорат, т. пл. 285° (разл.; из сп.-эф.). XI, возможно, идентичен метилпсевдоликорину. **XV**, $C_{17}H_{19}O_3N$, т. пл. 188—190° из ацетона), $[\alpha]D$ +100° (*c* 0,2; хлф.), содержит OCH_3-, N—CH_3- и α,β-ненасыщ. CO-группу; пикрат, т. пл. 123° (из воды); йодметилат, т. пл. 195—196° (разл.; из CH_3OH-ацетона); семикарбазон, т. пл. 240—241° (разл.; из CH_3OH). При окислении II MnO_2 в р-ре $CHCl_3$ получен XV. Для XV авторами предложена ф-ла строения. **XIII**, $C_{16}H_{17}O_3N$, т. пл. 177—178° (из ацетона), $[\alpha]D$ —95° (*c* 0,1; хлф.), содержит CH_2O_2-группу. **XIV** $C_{17}H_{23}O_3N$, т. пл. 128° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +120° (*c* 0,2; хлф.), содержит OCH_3-, OH-, NCH_3-группы. При каталитич. восстановлении XV получены ликорамин (**XVIII**) и **XVI**; следовательно, последний должен быть стереоизомерен XVIII. **XII**, $C_{16}H_{17}O_4N$, т. пл. 258—260° (разл.; из ацетона- CH_3OH), $[\alpha]D$ +40° (*c* 0,1 ДМФА), содержит CH_2O_2-группу; пикрат, т. пл. 246° (разл.; из воды). **XVI**, $C_{17}H_{21}O_3N$ или $C_{17}H_{19}O_3N$, т. пл. 228—229° (разл.; из ацетона), $[\alpha]D$ —175° (*c* 0,2; хлф.), содержит 2 OCH_3-группы. **XVII**, $C_{17}H_{21}O_6N$, т. пл. 253—254° (разл.; из ацетона), содержит CH_2O_2-группу. Приведены таблицы содержания суммы оснований и отдельных алкалоидов в исследованных растениях.

Т. Платонова

46920. Об алкалоидах *Amaryllidaceae* XX. Алкалоиды из растений видов *Crinum, Zephyranthes, Leucojum* и *Clivia*. Бойт, Дёпке, Штендер (XX Mitteilung über Amaryllidaceen-Alkaloide. (Alkaloide aus *Crinum-, Zephyranthes-, Leucojum-* und *Clivia*-Arten. Boit Hans-G., Döpke Werner, Stender Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2203—2206 (нем.)

Исследованы растения *Crinum geense* (*C. y.*), *C. asiaticum* (*C. a.*), *C. defixum* (*C. d.*), *C. laurentii* (*C. l.*), *Zephyranthes citrina* (*Z. c.*), *Z. carinata* (*Z. car.*), *Z. rosea* (*Z. r.*), *Cooperanthes hortensis* (*C. h.*), *Leucojum aestivum* (*L. a.*), *L. autumnale* (*L. aut.*), *Clivia elisabethae* (*Cl. e.*). Из *C. y.* выделен новый алкалоид цеменсин $C_{18}H_{21}O_5N$ (I), т. пл. 193° (разл.; из ацетона), $[\alpha]D$ +100° (*c* 0,2; хлф.), содержит CH_2O_2-группу; пикрат, т. пл. 262—263° (разл.; из ацетона-CH_3OH); йодгидрат, т. пл. 205—206° (разл.; из воды); йодметилат, т. пл. 235° (разл.; из воды). Сумму алкалоидов (СА) после отделения ликорина (II) хроматографировали на Al_2O_3 вымыванием производили C_6H_6, этилацетатом, CH_3OH и смесью этих р-рителей. Перечислены названия растений, содержание СА в свежих растениях в %, названия выделенных алкалоидов и их содержание в % к СА: *C. y.*, 0,15; **I**, 3,0; **II**, 92; амбеллин (**III**), 1,5; ундулатин, 1,5; галантамин (**IV**), 2,0; *C. a.*, 0,05; **II**, 84,0; гемантамин (**V**), 4; кринамин (**VI**), 2; кринидин (**VII**), 2,0; *C. d.*, 0,12; **II**, 75,0; **V**, 3,0 **VI**, 3,0; **VII**, 1,5; каранин 0,5; гиппеастрин 3,0; **IV**, 1,5; галантин (**VIII**), 1,5; *C. l.*, 0,2; **II**, 87,0; **III**, 9,0; **VI**, 1,5; **V** 1; **VIII**, 0,2; *Z. c.*, 0,13; **II**, 11,0; **V**, 40,0; **VIII**, 15,0; ликоренин (**IX**) 5,0; *Z. car.*, 0,02; **II**, 13,0; **V**, 7,0; **VIII**, 33,0; тацеттин 20,0; *Z. r.*, 0,05; **II**, 92,0; **IV**, 4,0; *C. h.*, 0,07; **II**, 33,0; **IV**, 24,0; **IX**, 10,0; *L. a.*, 0,08; **II**, 18,0; **IV**, 24,0; **IX** 2,0; *L. aut.*, 0,02; **II**, 40,0; *Cl. e.*, 0,05; **II**, 33,0; **III**, 26,0; гомоликорин, 20,0.

Т. Платонова

46921. Синтез и действие гомологов морфинана. Хенекка (Synthese und Wirksamkeit homologer Morphinane. Henecka H.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 166—170. Diskuss., 170 (нем.)

Обзор. Библ. 5 назв.

Л. А.

46922. Флавотебаон. Часть IV. Расщепление N-окисидов и исчерпывающее метилирование восстановленных метинов. Бентли, Домингес, Ринг (Flavothebaone. Part IV Degradation of N-oxides and exhaustive methylation of reduced methines. Bentley K. W., Deminguez J., Pinge J. P.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 422—424 (англ.)

Изучено расщепление метинов триметилового эфира флавотебаона (I) и его производных через N-окиси и по Гофману. Гидрированием 4,2 *г* метина триметилового эфира флавотебаона над PtO_2 в лед. CH_3COOH получен дигидрометин триметилового эфира дигидрофлавотебаона (II), выход 4 *г*, т. пл. 155—156° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ +175° (*c* 2,37; хлф.); перхлорат, т. пл. 255° (из сп.); пикрат, т. пл. 195° (из изоамилового сп.); йодметилат (III), т. пл. 244—245° (разл.; из воды). II приготовлен также гидрированием метина триметилового эфира дигидрофлавотебаона (**IV**). Окисление (100°, 30 мин.) метина I 30%-ным р-ром H_2O_2 и последующее нагревание N-окиси при 170°/15—20 *мм* привели к дезазаметину I (V), выход 67%, т. пл. 233—234° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —71,5° (*c* 1,37; хлф). Аналогично 5 *г* ψ-метина I дали 0,7 *г* дезаза-ψ-метина I (**IV**), т. пл. 167—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +142° (*c* 1,22; хлф.). При кипячении (6 час.) в водно-спирт. р-ре KOH V перегруппировывается в VI, выход 57%. Гидрирование последнего над PtO_2 в лед. CH_3COOH привело к дигидродезаза-ψ-метину (VII), т. пл. 163° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +288° (*c* 1,11; хлф.). Аналогично **V** дал гексагидродезазаметин **I** (**VIII**), т. пл. 167—168° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$

+210° (*c* 1,4; хлф.). Окисление **II** с помощью H_2O_2 и дальнейшее разложение окиси при 110—120°/0,1 *мм*

II R — OCH_3, R′ = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, X = O; **V** R = OCH_3, R′ = = CH=CH_2, X = O, Δ^{9-10}, Δ^{7-8}; **VI** R = CH=CH_2, R′ = $COCH_3$; **VII** R = C_2H_5, R′ = $COCH_3$; **VIII** R = OCH_3, R′ = C_2H_5, X = O; **IX** R = OCH_3, R′ = CH=CH_2, X = O; **X** R = OCH_3, R′ = CH= =CH_2, *X* = O, Δ^{9-10}, **XI** R + R′ = OCH_2CH_2, *X* = O; **XII** R + R′= = OCH_2CH_2, *X* = O, Δ^{9-10}

привели к тетрагидродезазаметину I (**IX**), выход 50%, т. пл. 151—152° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{20}D$ +260° (*c* 1,63; хлф.), который при гидрировании над PtO_2 в лед. CH_3COOH дал **VIII**. Окислением дигидрометина **I** и разложением N-окиси синтезирован дигидродезазаметин I (X), выход 54%, т. пл. 211—212° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +189° (*c* 1,37; хлф). Гидрирование последнего также привело к **VIII**. Однако расщепление по Гофману 5,9 *г* III привело к 1,2 *г* нового в-ва G (**XI**), т. пл. 223° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +376,5° (*c* 2,25; хлф.). Аналогично из 6,6 *г* йодметилата **IV** получено 0,56 *г* нового в-ва *H* (XII), $[\alpha]^{20}D$ +484,6° (*c* 1,31; хлф.), которое при гидрировании над PtO_2 в лед. CH_3COOH дало **XI**. На основании ИК-спектров **XI** и **XII** приписано строение типа тебенона. Приведены данные УФ-спектров **II—XII**. Часть III см. РЖХим, 1958, 43507. Г. Сегаль

46923. **Флавотебаон. Часть V. Аномальные Бекмановские превращения. Бентли, Ринг** (Flavothebaone. Part V. Anomalous Beckmann transformations. Bentley K. W., Ringe J. P.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 4, 424—429 (англ.)

Показано, что при действии $SOCl_2$ (0°, 40 мин.) на оксим ψ-метина триметилового эфира флавотебаона происходит Бекмановская перегруппировка с образованием неометина триметилового эфира флавотебаона [I, см. ф-лу А в пред. реф., где R = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$, R′ = OH], т. пл. 147° (из 35%-ного сп.), $[\alpha]^{18}D$ +103° (*c* 1,5; сп.); пикрат, т. пл. 171—172° (из сп.). На основании УФ-спектра I приписана структура β-диметиламиноэтил-11-окси-1,2,7,10-тетраметоксихризофлуорена, которая подтверждена следующими превращениями. Кипячение (3 часа) с 100%-ной HCOOH 1 *г* **I** привело к 0,2 *г* ангидронеометина триметилового эфира флавотебаона (II); пикрат, т. пл. 223° (разл.; из сп.)). Обработка (10°, 30 мин.) 5 *г* последнего 30%-ной H_2O_2 с последующим нагреванием при 150°/0,1 *мм* приводит к 0,3 *г* 1,2,7,10-тетраметокси-11-винилхризофлуорена (III), т. пл. 103° (из CH_3OH), $[\alpha]^{19}D$ —134° (*c* 0,4; хлф.); комплексы с *сим*-тринитробензолом (**IV**) и 2,4,6-тринитротолуолом имеют соответственно т. пл. 153—154° (из сп.) и 127—128° (из сп.). Пикрат **III**, т. пл. 131° (из сп.). Гидрированием **III** над PtO_2 в лед. CH_3COOH синтезирован 1,2,7,10-тетраметокси-11-этилхризофлуорен (V), т. пл. 153—154° (из CH_3OH), $[\alpha]^{16}D$ —93° (*c* 0,32; хлф.). Комплекс V с **IV**, т. пл. 178—179° (из сп.). Бекмановская перегруппировка (—10°) 2,5 *г* оксима дезаза-ψ-метина триметилового эфира флавотебаона [**VI**; кетон, т. пл. 208° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +241° (*c* 0,69; хлф.)] приводит к 0,45 *г* дезазанеометина триметилового эфира флавотебаона (**VII**, см. ф-лу А в пред. реф., где R = CH_2 = CH, R′ = OH), т. пл. 167—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ +11,9° (*c* 1,43; хлф.), кроме того, выделено **III**. Последнее в-во может быть легко приготовлено кипячением **VII** в метаноле, содержащем следы $SOCl_2$. Восстановлением **VII** над PtO_2 в этилацетате получают дигидродезазанеометин триметилового эфира флавотебаона (**VIII, см. ф-лу А в пред.** реф.; где R = C_2H_5, R′= OH), т. пл. 160—161° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +133° (*c* 1,52; хлф.). При Бекмановской перегруппировке (—5°) 3,7 *г* оксима дигидродезаза-ψ-метина триметилового эфира флавотебаона, т. пл. 177° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{21}D$ +305° (*c* 0,68; хлф.), аналогично дают 1,5 *г* **VIII** наряду с небольшим кол-вом **V**. Последний также может быть приготовлен кипячением (17 час.) **VIII** с 100%-ной HCOOH. Перегруппировка с образованием **III** или **V** происходит стереоспецифично, так как при этом сохраняется оптич. активность в-в, которые могут быть рацемизованы нагреванием со щелочами. Это говорит в свою очередь о том, что CH_2=CH- и C_2H_5-группы в **III** и **V** находятся в положении $C_{(11)}$. Рацематы **III** и **V** соответственно (**IX**) и (X) имеют т. пл. 152—160° (из CH_3OH) и 128—130° (из CH_3OH). Комплекс **X** с **V**, т. пл. 156—158° (из сп.). Рассмотрен также стерич. механизм Бекмановской перегруппировки и показано, что ей благоприятствует *транс*-расположение —$C(CH_3)$=NOH и $(CH_3)_2NCH_2CH_2$-группировок в исходных оксимах. Показано также, что при Бекмановской перегруппировке (—10°) 9 *г* оксима гексагидродезазаметина триметилового эфира флавотебаона происходит образование в-ва *K* (**XI**), выход 6 *г*, т. пл. 194—195° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ —17,5° (*c* 1; хлф.), строение которого доказано УФ-спектром и следующими превращениями. Гидролиз (кипячение 17 час.) 12 *г* **XI** водно-спирт. р-ром КОН привел к 11 *г* в-ва *L* (**XII**), т. пл. 166—167° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{21}D$ —18,2° (*c* 0,99; хлф.). Метиловый эфир **XII**, т. пл. 161—162° (из CH_3OH). Р-цией 11 *г* последнего с C_6H_5MgBr в эфире синтезируют 13 *г* в-ва М (**XIII**), т. пл. 174—175°

II R = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$; **XI** R+R′=CN **XII** R = COOH, R′ = H; **XIII** R = C × (OH) $(C_6H_5)_2$, R′ = H; **XIV** R + R′ = C $(C_6H_5)_2$

(из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —14,6 (*c* 0,82; хлф.), дегидратация которого (кипячением 2 часа в смеси $(CH_3CO)_2O$ и 100%-ной HCOOH) привела к в-ву N (**XIV**), т. пл. 164° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ +92° (*c* 0,31; хлф.). Из маточного р-ра от **XIII** выделено также и в-во О (**XV**), т. пл. 153—154° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —83° (*c* 0,85; хлф.). Строение **XII—XV** выведено на основании УФ-спектроскопич. и стерич. представлений и из данных элементарного анализа, причем для образования **XIV** необходимо *транс*-расположение ОН- и C_2H_5-групп в **XIII**. Приведены данные УФ-спектров для **II, III, V, VII—IX, XI, XIV** и **XV**. М. Сегаль

46924. **Структура некоторых алкалоидов *Delphinium*. Марьон** (Structure de quelques alcoloides du delphinium. Marion Léo), Experientia, 1957, Suppl. № 7 (франц.)

Доклад, прочитанный на XVI интернациональном конгрессе по чистой и прикладной химии в Париже в июле 1957 г.

46925. **Вопросы пространственного строения в синтезе алкалоидов. Фодор** (Sterische Probleme bei der Alkaloidsynthese. Fodor G.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 93—95. Diskuss., 95—97 (нем.)

Обзорный доклад.

46926. **Восстановление четвертичных производных изохинолина боргидридом натрия. Мирза** (Reduction of quaternized isoquinoline derivatives with sodium borohydride. Mirza R.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4400—4401 (англ.)

540 *мг* йодметилата изохинолина (I) в 10 *мл* CH_3OH в 1 *мл* воды кипятят 10 мин. с 500 *мг* $NaBH_4$, добав-

ляют 50 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$, а из остатка после выпаривания приготавливают (в 10 *мл* CH_3OH) пикрат 1,2,3,4-тетрагидро-2-метилизохинолина (II) выход 720 *мг*, т. пл. 147—148° совпадает с т-рой плавления смешанной пробы. Хлоргидрат берберина (1 *г*) восстанавливают в (+)-канадин (720 *мг*), т. пл. 177—178°; йодметилат папаверина (1 *г*) — в (±)лауданозин (690 *мг*), т. пл. 113—114°; дигидроберберин (50 *мг*) — в (±)-канадин (20 *мг*); во всех случаях используют одинаковые кол-ва $NaBH_4$ и продукты очищают сублимацией. Однако в сухом CH_3OH восстановление приводит к осмолению. Полагают, что сначала, напр., в случае I, соль восстанавливается до 1,2-дигидро-2-метилизохинолина (III) (см. Panous, C. r. Acad. sci., 1951, **233**, 260; РЖХим, 1954, 12719), который в присутствии воды превращается в гидрат 1,4-дигидроизохинолина, а последний легко восстанавливается в II. В отсутствие воды III в силу своей реакционноспособности осмоляется. Этот механизм согласуется с результатами гидрирования $LiAlH_4$ в абс. среде вышеупомянутых в-в до дигидропроизводных, а также с гидрированием $NaBH_4$ до тетрагидропроизводных ряда в-в, родственных I. В. Быховский

46927. Атизин. Дальнейшее расщепление. Дворник, Эдвардс (Atisine: further degradation. Dvornik D., Edwards O. E.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 8, 860—872 (англ.)

Хлоргидраты (ХГ) атизина (I) и изоатизина (II) при нагревании со смесью $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH (1 : 1) превращаются соответственно в ХГ диацетата I (III), т. пл. 243—245° (разл.; из сп. + петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —17,5° (*c* 2,4; сп.), и ХГ диацетата II (IV), т. пл. 239° (из CH_3OH + ацетон), $[\alpha]^{22}D$ —45° (*c* 1,87; сп.). ХГ III обработкой 40%-ной КОН (0°, 2 мин.) переводят в III, последний при нагревании в $CHCl_3$ или CCl_4 дает CH_3COOH, CH_3CHO и в-во (V), выход 85,7%, считая на ХГ III, т. пл. 151—152° (из петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —60° (*c* 2,0; сп.); йодметилат V, т. пл. 264—265° (из ацетона + этилацетат), $[\alpha]^{25}D$ —50° (*c* 1,84; сп.). ХГ IV в аналогичных условиях дает изомер V с двойной связью между $C_{(16)} — N_{(21)}$, который перегруппировывается в V. Обсуждается механизм и стереохимия перехода III и IV в V. V омылен действием КОН в водн. CH_3OH до в-ва (VI), т. пл. 184—186° (из бзл. + пентан), $[\alpha]^{22}D$ —15° (*c* 2,17; сп.), p*K* 6,0 (80%-ный сп.); йодметилат VI, т. пл. 253° (из CH_3OH + ацетон), $[\alpha]^{26}D$ —14° (*c* 1,65; сп.). Последний при кипячении с КОН в CH_3OH (3 часа) и последующей нейтр-ции HJ основания превращается в изойодметилат. (изоактизиновый аналог йодметилата VI), т. пл. 245—246,5° (из ацетона + следы CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —13° (*c* 1,74; сп.). Йодэтилат VI, т. пл. 261,5—263,5° (из CH_3OH + этилацетат), $[\alpha]^{25}D$ —4° (*c* 1,0; сп.). Связь C=N в VI восстанавливают $LiAlH_4$ (3 часа кипения в эфире), выход дигидро-VI (VII) 93,5%, т. пл. 154—154,5° (из ацетона + пентан с последующей сублимацией), $[\alpha]^{24}D$ —15° (*c* 1,85; сп.). Аналогичный результат дает восстановление с помощью $NaBH_4$ (3 часа, 20°, 80%-ный CH_3OH). VII алкилированием ClC_2H_4OH в CH_3OH в присутствии Na_2CO_3 (46 час. кипения) превращают в дигидроатизин (VIII), выход 94,5%. т. пл. 158—160° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —44,5° (*c* 1,82; сп.). VI при нагревании (80°, 24 часа) с ClC_2H_4OH в $(CH_3)_2NCHO$ дает ХГ I, т. пл. 318—319° (разл.; из CH_3OH + этилацетат), $[\alpha]^{22,5}D$ +28° (*c* 1,0; вода). Это показывает, что положение C=N-связи в VI и V совпадает с положением оксазолидинового цикла в I, так как в условиях р-ции ХГ II не перегруппировывается в ХГ I. Окисление V с помощью OsO_4 и $Na_2H_2JO_6$ в 80%-ной CH_3COOH (20°, ~ 4 часа) приводит к в-ву (IX), т. пл. 175—178° (из эф.), $[\alpha]^{24}D$ —140 ± 2° (*c* 1,80; хлф.). При восстановлении IX по Кижнеру (6 час., 145—200°) получают в-во (X) и продукт дегидратации (XI). X, т. пл. 165—166° (возогнан, 145°/0,1 μ), $[\alpha]^{24}D$ —48° (*c* 0,85; сп.); пикрат, т. пл. 273—275° (из хлф. + этилацетат). XI, т. пл. 105—105,5° (возогнан), $[\alpha]^{25}D$ —73° (*c* 1,22; сп.), pK_a 6,0 (80%-ный сп.); пикрат, т. пл. 251—253° (из хлф. + CH_3OH). XI гидрированием над PtO_2 в лед. CH_3COOH (16 час., 20°) переводят в продукт (XII) (масло). Окисление HO-группы X CrO_3 приводит к кетону (XIII), выход 87—94%, т. пл. 169—171° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{24}D$ —14° (*c* 0,42; сп.). XIII при восстановлении по Кижнеру дает в-во (XIV), выход 93%, т. пл. 111,5—114,5° (из водн. ацетона, затем возогнан, 100°/0,5 μ), $[\alpha]^{24}D$ —31° (*c* 1,11; сп.); пикрат, т. пл. 268—269° (из CH_3OH + хлф.). XI и XIV алкилированием ClC_2H_4OH в

I—IV; V, VI, IX, X, XIV

I = R = R³ = H, R¹ + R² = CH_2CH_2O; II R + R¹ = OCH_2CH_2, R² = R³ = H; III R = H, R¹ = $CH_2CH_2OCOCH_3$, R² = OH, R³ = $COCH_3$; IV R = OH, R¹ = $CH_2CH_2OCOCH_3$, R² = H, R³ = $COCH_3$; V R = CH_2, R¹ = $OCOCH_3$; VI R = CH_2, R¹ = OH; IX R = O, R¹ = $OCOCH_3$; X R = H_2, R¹ = OH; XIV R = H_2; R¹ = H

$(CH_3)_2NCHO$ переводят в соответствующие хлор-β-оксиэтилаты (XV) и (XVI), выход XV 98%, т. пл. 258—259° (разл.; из CH_3OH + этилацетат), $[\alpha]^{23}D$ +13,5° *c* 0,89, вода), pK_a > 12 (сп.). Выход XVI 94,5% т. пл. 264—267° (разл.; из CH_3OH + этилацетат), $[\alpha]^{23}D$ +13° *c* 0,55, вода), pK_a > 12 (сп.). Высокое значение pK_a XV и XVI указывает на «атизиновое» положение C=N-связи в XI и XIV. Приведены ИК-спектры IV—VII, IX—XI, XIII—XVI, йодметилатов V и VI, изойодметилата йодэтилата VI, УФ-спектр XIII. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 4550. Е. Цветков

46928. Ликоктонин: «*α-изо-*» и «ангидро-α-изосоединения». Эдвардс, Марион, Палмер (Lycoctonine: the «*α-iso*» and «anhydro-*α-iso*» compounds. Edwards O. E., Marion Léo, Palmer K. H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 11, 1372—1375 (англ.)

Предложенная ранее структура ликоктонина (I) (РЖХим, 1958, 25298) основана на данных рентгеновской дифракции дес-(оксиметилен)-ликоктонина (РЖХим, 1956, 67713). Структуры, основанные на этой структуре I, подтверждаются и химическим путем. 4,9 *г* гидрата ликоктонама (II) окисляют $Pb(CH_3COO)_4$ в CH_3COOH. Получают 4,8 *г* секоликоктонам-дикетона (III) в виде белой массы. Изосоединение (IV) образуется из III в результате альдольной конденсации. 48 *г* Al_2O_3 добавляют к р-ру 4,8 *г* III в 60 *мл* C_6H_6, встряхивают 2,5 часа и хроматографируют на Al_2O_3 (96 *г*). Вымывание (через 24 часа) $C_6H_6CHCl_3$ (1 : 1) дает 3,09 *г* IV, т. пл. 217—218° (из ацетона). При действии на IV минер. к-ты происходит перегруппировка *трет*-α-кетона и образуются α-*изо*-(V) и ангидро-α-*изо*-соединения (VI). К р-ру 3,0 *г* IV в 10 *мл* CH_3OH добавляют 100 *мл* 6 н. H_2SO_4 при 95°; р-р нагревают 0,5 часа, нейтр. продукт (2,96 *г*) извлекают $CHCl_3$ и хроматографируют на Al_2O_3, при вымывании получены: 0,98 *г* VI, т. пл. 204° (из эф.); 0,99 *г* V, т. пл. 175—176° (из ацетона-эф.). Строение V подтверждается его расщеплением: к р-ру 154 *мг* V в 2 *мл* CH_3COOH добавляют насыщ. р-р $Pb(CH_3COO)_4$ в 10 *мл* CH_3COOH, после 4 час. получают 110 *мг* секодикетона (VII), т. пл. 202—203° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{27}D$ +1,9° (*c* 1,03). К р-ру 50 *мг* VII в 0,2 *мл* метанола добавляют 2,5 *мл* 6 н. H_2SO_4, нагревают 45 мин. при 100°, получают десметилсекодикетон (VIII), выход 35 *мг*, т. пл. 230° (и

ацетона-эф.), $[\alpha]^{29}D$ $-10°$ (*c* 1,04). К р-ру 20 *мг* **V** в 0,1 *мл* CH_3OH добавляют 3 *мл* 6 н. H_2SO_4, нагревают 3 часа, получают **VI**, т. пл. 204°. При дальнейшем нагревании медленно омыляется метоксил. 1 *г* **VI** растворяют в 2 *мл* CH_3OH, добавляют 2 *мл* 6 н. H_2SO_4, нагревают (5 час.), получено *дес*-(О-метил)-ангидро-α-изосоединение (**IX**), т. пл. 238—240° (из бзл.-гексана) или т. пл. 237—240°, или т. пл. 224—225° (из ацетона), эти формы взаимопревращаемы; $[\alpha]^{29}D$ $+57°$ (*c* 1,23). Окислением **IX** $Pb(CH_3COO)_4$ получают 83 *мг* лактонокислоты (**X**), т. пл. 239—240° (из абс. метанола), $[\alpha]^{30}D$ $+34°$ (*c* 1,01); метиловый эфир, т. пл. 222—224° (из эф-ацетона), $[\alpha]^{29,5}D$ $+42°$ (*c* 1,05), $[M]^{29,5}D$ $+200°$.

II R = OH, R' = H; V R + R' = O; VI R = OCH_3; IX R = OH

В. Быховский

46929. Химия и биохимия алкалоидов *Anabasis*. **Садыков А. С.** (Chemie und Biochemie der Alkaloide von *Anabasis*. Sadykow A. S.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 129—135. Diskuss., 135 (нем.)

Обзорный доклад.

46930. Алкалоиды *Leucojum aestivum*. **Выделение изотацеттина. Проскурнина Н. Ф.**, Ж. общ. химии, 1957, № 12, 3365—3367

Из луковиц и листьев *Leucojum aestivum* выделены ликорин (**I**), галантамин (**II**) и новое аморфное основание — изотацеттин (**III**), $C_{18}H_{21}O_5N$, $[\alpha]D$ $+66,4°$ (*c* 0,2; $CHCl_3$); хлоргидрат, т. пл. 224—225° (из сп.), $[\alpha]D$ $+24,9°$ (*c* 0,2; вода); бромгидрат, т. пл. 230—233° (водн. сп.), $[\alpha]D$ $+20,9°$ (*c* 0,2; вода). Из водн. р-ра **III** при стоянии при 20° выпадает тацеттин (**IV**), превращение заканчивается за 10—12 дней. Видимо, **III** является эпимером **IV**. Высказано предположение, что **III** идентичен с гемантином. Приведено процентное содержание **I**, **II** и **III** в образцах *Leucojum aestivum* различных периодов вегетации.

Н. Корецкая

46931. Лупиновые алкалоиды. V. Синтез ***dl*-афиллина,** *dl*-дезоксилупанолина, **а также других представителей C_{15}-лупиновых алкалоидов и их производных. Больман, Вейзе, Зандер, Ханке, Винтерфельдт** (Lupinen-Alkaloide. V. Synthese des DL-Aphyllins, des DL-Desoxy-lupanolins sowie weiterer Vertreter und Abkömmlinge der C_{15}-Lupinen-Alkaloide. Bohlmann Ferdinand, Weise Wolfgang, Sander Hans, Hanke Hans-Gerhard, Winterfeldt Ekkehard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 653—663 (нем.)

Описан синтез *dl*-афиллина (**I**), получен лактам идентичный дезоксилупанолину, а также его оба изомера и три изомерных спартеина. 10 *г* 1-карбэтокси-3-(пиридил-2)-хинолизона-4 гидрируют в 100 *мл* лед. CH_3COOH над 0,5 *г* PtO_2 при 20° (7 дней при 760 *мм*, 20 час. при 130 *ат*), фильтруют, добавляют 200 *мл* воды, нейтрализуют $NaHCO_3$, экстрагируют $CHCl_3$, отгоняют $CHCl_3$, р-р остатка в C_6H_6 хроматографируют на 150 *г* Al_2O_3, вымывают C_6H_6, получают 1-карбэтокси-3-(пиперидил-2)-6,7,8,9-тетрагидрохинолизон-4 (**II**), т. пл. 90—91° (из эф.-петр. эф.), вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$, получают 6 *г* смеси изомеров 1-карбэтокси-3-(пиперидил-2)-хинолизидона-4 (**III**). **III** нагревают 2 часа при 200°, растворяют в 100 *мл* воды, подкисляют разб. HCl до pH 3, экстрагируют CH_2Cl_2, получают смесь 8,16-диоксоспартеинов (**IV**), выход 65—70%, т. кип. 180—200°/0,05 *мм*. Р-р 26 *г* смеси последних в 100 *мл* C_6H_6 хроматографируют на 400 *г* Al_2O_3, вымывают смесью петр. эфир-C_6H_6, получают *цис, цис*-**IV**, т. пл. 170° (из эф.); вымывают C_6H_6, получают *цис, транс*-**IV**, т. пл. 133° (из эф.), вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$, получают *транс, транс*-**IV**, т. пл. 160° (из эф.). Смесь 4,3 *г* *цис, транс*-**IV**, 40 *мл* воды и 40 *мл* конц. HCl кипятят 2,5 часа, упаривают досуха в вакууме, прибавляют водн. р-р Ag_2CO_3, р-р упаривают досуха в вакууме, остаток сушат добавлением и отгонкой C_6H_6 и прибавляют постепенно к суспензии 5 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* тетрагидрофурана (ТГФ), смесь кипятят при перемешивании 60 час., перемешивают 36 час. при 20°, добавляют воду при охлаждении, осадок экстрагируют кипящим CH_3OH, объединенные р-ры упаривают, остатки воды удаляют с C_6H_6, получают 2,4 *г* в-ва (**Vб**) — одной из стереоизомерных форм 1-оксиметил-3-(пиперидил-2)-хинолизидина (**V**), т. кип. **Vб** 120—160°/0,07 *мм*, т. пл. 159—160° (из ацетона). К р-ру 500 *мг* **Vб** в 10 *мл* 8%-ной H_2SO_4 постепенно прибавляют при 110° р-р 275 *мг* CrO_3 в 5 *мл* 8%-ной H_2SO_4, через 3 часа избыток CrO_3 восстанавливают (H_2SO_3), осторожно осаждают пропусканием NH_3, жидкую фазу упаривают в вакууме, остаток экстрагируют абс. спиртом, получают 540 *мг* афиллиновой к-ты, т. пл. 234—237° (разл.; возгонка в вакууме), которую нагревают 4 часа в вакууме при 170°, получают 200 *мг* **I**, т. кип. 130—140°/0,01 *мм*, т. пл. 110—111° (из петр. эф.); пикролонат, т. пл. 242—243° (разл.; из сп.). К р-ру 3 *г* сублимированного *транс, транс*-**IV** в 100 *мл* ТГФ прибавляют 0,75 моля $LiAlH_4$ в эфире, кипятят 48 час., добавляют воду, перегоняют в вакууме с водяным паром, экстрагируют эфиром, осадок кипятят с CH_3OH, объединенные р-ры упаривают, получают оксилактам (**VI**), т. пл. 149—151° (из эф.); р-р масла в смеси петр. эфира и C_6H_6 хроматографируют на Al_2O_3, вымывают смесью петр. эфира и C_6H_6, получают монолактам (**VII**), который очищают перегонкой в высоком вакууме; вымывают смесью C_6H_6-$CHCl_3$, получают **VI**, а затем альдегидаммиак (**VIII**), т. пл. 161°. 300 *мг* **VII** нагревают 2 часа с HCl (1 : 1), удаляют HCl в вакууме, обрабатывают Al_2CO_3, получают аминокислоту, которую растворяют в ТГФ и кипятят 3 часа с избытком $LiAlH_4$, гидролизуют водой, осадок кипятят с CH_3OH, объединенные р-ры упаривают в вакууме, остаток освобождают от солей, получают *транс, транс*-спирт (**Va**), т. кип. 150° (т-ра бани)/0,2 *мм*. К суспензии 3 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* ТГФ прибавляют р-р 3 *г* **III**, кипятят 48 час., обрабатывают как описано выше, объединенные р-ры упаривают, остаток растворяют в CH_2Cl_2, фильтруют, из фильтрата получают 1,74 *г* масла, т. кип. 140—160°/0,1 *мм*, которое растворяют в небольшом кол-ве ацетона, охлаждают до —20°, получают 1,24 *г* смеси стереоизомеров **V**, которую хроматографируют на 60 *г* Al_2O_3; вымывают C_6H_6, получают смесь спиртов **Vб** и (**Vв**), которую вновь хроматографируют и кристаллизуют из ацетона, получают **Vб**, т. пл. 154°, вымывают C_6H_6, получают 620 *мг* **Vв**, т. пл. 150° (из ацетона); вымывают $CHCl_3$, получают смесь **Va** и (**Vг**), кристаллизуют из ацетона, получают **Vг**, т. пл. 192° (дипикрат, т. пл. 154—157° (из сп.)), вновь хроматографируют и перегоняют в высоком вакууме, получают **Va**. 100 *мг* **V** (**а, б, в или г**) окисляют хромовой к-той как

Vб, полученные аминокислоты нагревают при 150—160°/0,1 *мм*, дистиллят снова перегоняют, получают (30—35 *мг*) из Va *транс, транс*-VII, из Vб получают I, из Vв *dl*-17-оксоспартеин (IX), т. пл. 113°, из Vг *dl*-дезоксилупанолин (X), т. пл. 112° (перегонка и из петр. эф.). 100 *мг* V (а, б, в или г) нагревают 6 час. при 100° и перемешивании с 20 *мл* HBr (насыщ. при 0°), упаривают досуха в вакууме, остаток растворяют в смеси спирт-C_6H_6, упаривают, остаток растворяют в 3 *мл* CH_3OH, прибавляют к р-ру 200 *мл* KOH в 3 *мл* CH_3OH, кипятят 1,5 часа, выливают в воду, р-р делают сильно щел. и перегоняют с паром, дистиллят подкисляют, упаривают, подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, перегоняют при 100—110°/0,1 *мм*, получают из Va *dl*-α-изоспартеин (XI), т. пл. 79°, из Vб и Vв *dl*-спартеин (XII), из Vг β-изоспартеин (XIII) [дипикрат, т. пл. 218—219°

VI, VIII, X, XIII   VII, XI   IX, XII

VI R = O, R′ = OH; VII R = O; VIII R = H_2, R′ = OH; IX R = =O; X R=O, R′=H; XI R=H_2; XII R=H_2; XIII R=H_2, R′=H

(из сп.)]. Для I, IV, Vб, Vв, Vг, VII, IX, X, XI, XII, XIII приведены ИК-спектры. Обсуждается конформация производных C_{15}-лупиновых алкалоидов. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 15501. Г. Швехгеймер

46932. **Новые исследования в области алкалоидов** *Solanum*. **Шрейбер** (Neuere Untersuchungen auf dem Gebiet der *Solanum*-Alkaloide. Schreiber K.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 143—156. Diskuss., 156-157 (нем.)
Обзорный доклад. Библ. 59 назв. Л. А.

46933. **Алкалоиды амариллисовых. Бойт** (Alkaloide der Amaryllidaceen. Boit H.-G.), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1956, № 7, 136—141 Diskuss., 142 (нем.)
Обзорный доклад.

46934. **Алкалоиды** *Banisteria caapi* **и** *Prestonia amazonicum*. **Хокстейн, Парадис** (Alkaloids of *Banisteria caapi* and *Prestonia amazonicum*. Hochstein F. A., Paradies Anita M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5735—5736 (англ.)

Из 1500 *г* измельченного растения *Banisteria caapi* выделяют 5 *г* гармина, 25 *мг* гармалина и 50 *мг* *d*-тетрагидрогармина, т. пл. 198,4—199,8° (в вакууме), $[\alpha]^{25}D$ +32° (хлф. или 5%-ная CH_3COOH). Из *Prestonia amazonicum* выделен N,N-диметилтриптамин, т. пл. 44,6—46,8°; пикрат, т. пл. 169,5—170°; йодметилат, т. пл. 216—217°. 0,5 *г* оксалилхлорида прибавляют к р-ру 0,44 *г* 6-метоксииндола в 15 *мл* эфира при 0°, красно-оранжевый осадок быстро отделяют. После 30 мин. получают 0,66 *г* неочищ. 6-метокси-3-индолглиоксихлорида, который добавляют при перемешивании к 20 *мл* 35%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$; через 15 мин. желтый р-р концентрируют и получают 0,56 *г* 6-метоксииндолглиоксилдиметиламида, т. пл. 195,1—196,8° (из бзл.). 0,5 *г* неочищ. амида растворяют в 35 *мл* тетрагидрофурана, добавляют 0,57 *г* $LiAlH_4$ в 20 *мл* тетрагидрофурана, суспензию кипятят 3 часа, получают 0,47 *г* N,N-диметил-6-метокситриптамина, т. пл. 76—77,2° (из петр. эф.). В. Быховский

46935. **Алкалоиды. Шлитлер** (Alkaloids. Schlittler E.), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 347—370 (англ.)
Обзор. Библ. 68 назв. Л. А.

46936. **Синтез витамина B_1. Травин А. И.** В сб.: Витамины. 3. Киев, АН УССР, 1958, 5—16
Обзор. Библ. 51 назв.

46937. **Окисление моноэфиров метильных производных гидрохинона и α-токоферола солями железа. Марциус, Эйлингсфельд** (Die Oxydation von Monoäthern methylsubstituierter Hydrochinone und von α-Tokopherol mit Eisensalzen. Martius Carl, Eilingsfeld Heinrich), Liebigs Ann. Chem., 1957, 607, № 1—3, 159—168 (нем.)

Изучено окисление Fe-солями α-токоферола (I), а также моноэфиров дурогидрохинона $C_6(CH_3)_4(OH)$-(OR) (II), служивших модельными соединениями. При окислении II $K_3Fe(CN)_6$ (III) образуются хинонацетали (IV). При действии $FeCl_3$ + *o,o′*-фенантролина (V) на II в спирте окисление протекает до диалкилхинонацеталей (VI) или (VII). В присутствии пиридина р-ция останавливается на стадии образования IV. Результаты окисления II и I подтверждают строение «токофероксида» (VIII), полученного ранее (Boyer P. D., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 733). Однако окисление I и II протекает различно, поскольку при действии III на I не удалось выделить продукт димеризации, соответствующий IV. Восстановление VIII в I возможно, вероятно, лишь при условии промежуточного образования токофер-катиона (IX); можно предположить, что биологич. р-ции витамина E также протекают с участием IX. Из 16,5 *г* 4-формиламино-2,5-

IV   VI R≠R′   VII R=R′   IX

диметилфенола, 33 *г* $C_{16}H_{33}Br$ и 6 *г* KOH в спирте синтезируют 1-цетокси-4-формиламино-2,5-диметилбензол (X), т. пл. 102° (из сп.). Аналогично из 4-формиламино-2,3,5-триметилфенола получают 1-цетокси-4-формиламино-2,3,5-триметилбензол (XI), т. пл. 112° (из CH_3OH). Кипячением в 90%-ном спирте с HCl XI превращают в хлоргидрат 1-цетокси-4-амино-2,3,5-триметилбензола (XII), т. разл. 148°. 10 *г* XII диазотируют в лед. CH_3COOH и нагревают 30 мин. при ~ 95°; выход 1-цетокси-4-ацетокси-2,3,5-триметилбензола (XIII) 5,8 *г*, т. пл. 58°. В тех же условиях из X получают 1-цетокси-4-ацетокси-2,5-диметилбензол, т. пл. 59—60°, который при омылении 2%-ным р-ром KOH в CH_3OH дает 4-цетокси-2,5-диметилфенол, т. пл. 72—72,5° (из гептана). Из XIII получают 4-цетокси-2,3,6-триметилфенол (XIV), т. пл. 89° (из гептана). К р-ру 2,5 *г* XIV в 400 *мл* эфира прибавляют 100 *мл* конц. HCl, пропускают HCl (газ) до образования однородной жидкости, прибавляют 8 *мл* 40%-ного формалина, через 10 час. охлаждают до —10° и отфильтровывают 4-цетокси-5-хлорметил-2,3,6-триметилфенол (XV), выход 2,2 *г*, т. пл. 90° (из гептана). 5 *г* 4-метокси-5-хлорметил-2,3,6-триметилфенола (см. John W., Rothman F. H., Ber., 1941, 74, 894) в 75 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* конц. HCl нагревают с 10 *г* Zn-пыли при 80—100° и разбавлением водой осаждают II (R = CH_3) (IIa), выход 4,1 *г*, т. пл. 116°. Аналогично получают II (R = C_2H_5) (IIб) и II (R = C_4H_9). Р-р 9 *г* XV в 300 *мл* эфира кипятят 3 часа с 0,025 моля $LiAlH_4$ и выделяют II (R = $C_{16}H_{33}$) (IIв), т. пл. 100—101° (из гептана). К 2 *г* IIa в 90 *мл* C_6H_6 и 180 *мл* петр. эфира прибавляют р-р 10 *г* III в 50 *мл* 2 н. NaOH, взбалтывают 10 мин., от верхнего слоя отгоняют р-рители в вакууме и выделяют 1,85 *г* IV (R = CH_3) (IVa), т. пл. 101—101,5° (из CH_3OH). Так же получают IV (R = C_4H_9) (IVб), т. пл. 76—76,5° (из CH_3OH), и IV (R = $C_{16}H_{33}$) (IVв), т. пл. 46—47,5° (из абс. сп.). Р-р 1 *г* 4-метокси-2,6-диметилфенола в 150 *мл* петр. эфира взбалтывают 5 мин. при 0—5° с р-ром 5 *г* III в 25 *мл* 2 н. NaOH и выделяют 1-метокси-1-(4′-метокси-2′,6′-диметилфенокси)-2,6-диметилциклогексадиен-2,5-он-4, т. пл. 78° (из CH_3OH). 0,03 *г* IVa в

2 *мл* спирта и 0,3 *мл* конц. HCl нагревают 5 мин. при 70°; петр. эфиром извлекают 0,011 *г* дурохинона (**XVI**), а из спирт. р-ра выделяют 0,012 *г* **IIа**. Расщепление **IVв** дает **XVI** и **IIв**. 0,357 *г* **IVа**, 1,2 *г* **V** и 0,6 *г* $FeCl_3$ в 100 *мл* абс. спирта оставляют на 20 мин. при 20°, разбавляют 1 *л* воды, обрабатывают петр. эфиром и после отгонки р-рителя остаток распределяют между петр. эфиром и 80%-ным CH_3OH; получают 0,3 *г* **VI** ($R = CH_3$, $R' = C_2H_5$) (**VIа**), т. пл. 46—47°. При окислении **IIа** в тех же условиях, но в абс. CH_3OH, выделяют **VI** ($R = R' = CH_3$) (**VIб**), т. пл. 56° (из петр. эф.). Окисление **IIб** $FeCl_3$ в спирте приводит к **VI** ($R = R' = C_2H_5$) (**VIв**), т. пл. 68° (из CH_3OH), а окисление **IIв** дает **VI** ($R = C_{16}H_{33}$, $R' = C_2H_5$) (**VIг**), который очищают фракционным распределением между метилгликолем (**XVII**) и петр. эфиром (1 : 1) при 0°, т. пл. 40,5° (из CH_3OH). К р-ру 1,2 *г* **I** в 200 *мл* абс. спирта приливают при —10° р-р 5 *г* $FeCl_3$ в 100 *мл* абс. спирта, через 1 мин. выливают в 100 *мл* петр. эфира, содержащего 3—5 *мл* пиридина, приливают смесь к 100 *мл* наполовину насыщ. р-р $(COONH_4)_2$, верхний слой промывают, сушат, отгоняют петр. эфир в вакууме в атмосфере N_2 и очищают **VIII** распределением между **XVII** и петр. эфиром при 0° и последующей хроматографией на Al_2O_3. При действии **III** на **I** получают желтое масло, которое не является токоферилхиноном (**XVIII**). 0,01 *г* **VIII** оставляют на 30 мин. при pH 4 в 100 *мл* насыщ. р-ра цистеина в 80%-ном спирте, обрабатывают петр. эфиром и хроматографией на бумаге обнаруживают **I** и **XVIII**. Аналогично **IVа** получают **IV** ($R = COCH_3$), т. пл. 90—90,5° (из CH_3OH), который восстановлением $LiAlH_4$ превращают в 4,4'-диоксиоктаметилдифениловый эфир, т. пл. 207°; диметиловый эфир, т. пл. 166—167°; диацетат, т. пл. 176°. Приведены УФ-спектры **IVа**, **IVб**, **IVв**, **VIа**, **VIб**, **VIв**, **VIг**. П. Аронович

46938. К вопросу о синтезе витамина B_6. Балякина М. В., Преображенский Н. А., Жданович Е. С. В сб.: Витамины. 3. Киев, АН СССР, 1958, 17—31

Обзор. Обоснование выбора промышленного метода синтеза. Библ. 66 назв. Л. А.

46939. Растворимость окситетрациклина и тетрациклина и способность их образовывать комплексы. I. Взаимодействие в водном растворе. Ганс, Хигути (The solutbility and complexing properties of oxytetracycline and tetracycline. I. Interaction in aqueous solution. Gans Eugene H., Higuchi Takeru), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 8, 458—466 (англ.)

Изучено увеличение растворимости в воде (иногда в сотни раз) дигидрата окситетрациклина (**I**) и тригидрата тетрациклина (**II**) в результате образования комплексов с в-вами, имеющими электроотрицательные центры: Na-солями салициловой к-ты, *n*-оксибензойной к-ты, сахарина, *n*-аминобензойной к-ты, а также с кофеином и N-метилпирролидоном (**III**) (в-ва перечислены в порядке снижения влияния на растворимость). Интенсивность взаимодействия лимитируется pH р-ров и растворимостью **I** и **II**, причем во всех случаях она больше у **II**. Чистые **I** и **II** получены из р-ров их хлоргидратов (pH 1,5) добавлением р-ра CH_3COONa до pH 5; для очистки **II** применено также осаждение водой из р-ра в **III**. Конц-ия **I** и **II** определялась спектрофотометрически. Приведены кривые УФ-спектров **I** и **II** и обзор терминологии изучаемой области (ср. РЖХим, 1956, 72953). С. Давыдова

46940. Полный синтез пенициллина V. Ланe (Synthèse totale de la pénicilline V. Lanet J.), Trav. Soc. pharmac. Montpellier, 1957, **17**, № 2, 80—84 (франц.)

Обзор. Библ. 15 назв. Л. А.

46941. Продукты обмена актиномицетов. Сообщение 10. Строение кромицина — продукта расщепления пикромицина. Анликер, Гублер (Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. 10. Mitteilung. Die Konstitution des Kromycins, ein Abbauprodukt des Pikromycins. Anliker R., Gubler K.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 6, 1768—1772 (нем.)

Подтверждено предложенное ранее (РЖХим, 1957, 74565) строение кромицина (**I**) с двойными связями в положениях 5, 6 и 8, 9. Осторожное восстановление одной CO-группы **I** ($NaBH_4$) приводит к аморфному кромиколу (**II**), который с MnO_2 дает обратно **I** с хорошим выходом. При частичном гидрировании **I** над Pd (по Линдлару) образуется дигидро-**I**. При гидролизе пикромицина (**III**) в мягких условиях (100°, pH 6,5) выход **I** 60,5%. Аморфный дигидропикромикол (**IV**), полученный восстановлением дигидро-**III** ($NaBH_4$), при кипячении с 4 н. H_2SO_4 и анизолом (10 мин.) расщепляется на дезозамин и тетрагидропикронолид (**V**), $C_{17}H_{32}O_5$, т. пл. 123—124° (из CH_3OH-эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +5,4 (*c* 1,288; сп.), полностью насыщен, имеет (по Церевитинову) 3 активных атома H. При окислении **V** в ацетоне ($CrO_3 + H_2SO_4$) образуется ацетонид $C_{20}H_{34}O_5$ (**VI**), т. пл. 138—140° (из петр. эф.) и, вероятно, продукт его расщепления 7,10-диоксикетолактон $C_{17}H_{30}O_5$ (**VII**), т. пл. 138—139°. Приведены данные ИК-спектров **II**, **IV**, **V**, **VI** и **VII** и УФ-спектров **I** и **III**. Т-ры плавления исправлены. Сообщение 9 см. РЖХим, 1958, 39799. М. Линькова

46942. Продукты обмена актиномицетов. Сообщение 11. Мегацидин. Этлингер, Гёйман, Хюттер, Келлер-Ширлейн, Крадольфер, Нейпп, Прелог, Рёйссер, Ценер (Stoffwechselprodukte von Actinomyceten. 11. Mitteilung: Megacidin. Ettlinger L., Gäumann E., Hütter R., Keller-Schierlein W., Kradolfer F., Neipp L., Prelog V., Reusser P., Zähner H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 989—995 (нем.)

Экстракцией $C_2H_4Cl_2$ из фильтрата культуры *Streptomyces ETH* 6258 (близко к *S. fradiae* и *S. lavendulae*) выделен нейтр. антибиотик $C_{24}H_{38}O_{10}$, который за сильное специфич. бактериостатич. действие на *Bacillus megatherium* (0,1—1 γ/*мл*) назван мегацидином (**I**). Р-р **I** в C_6H_6 очищают хроматографией на Al_2O_3 с вымыванием $CHCl_3$-CH_3OH (50 : 1) и противоточным распределением, т. пл. 162—164° (из этилацетата-эф.), $[\alpha] D$ — 51° (*c* 0,958; сп.). При хроматографии на бумаге (системой B_5) (Bush I. E., Biochemic. J., 1952, **20**, 370) R_f 0,77. **I** содержит OCH_3-группу, 2 активных H-атома, 3—4 или более CCH_3-групп и, вероятно, $>C = C - CO$-группу. При щел. гидролизе **I** израсходовано 1,8 *экв* KOH; гидролизат содержит ряд к-т; хроматографией на бумаге смесью спирт-NH_4OH-вода (8 : 1 : 1) для главного компонента R_f 0,83, для побочных к-т R_f 0,35 и 0,0. Действием $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (по 5 *мл*) на 143 *мг* **I** (~20°, ~15 час.) получают моноацетат (**II**), выход 75 *мг*, т. пл. 218,5, —220° (из ацетона-петр. эф.). Из полученного при хроматографии **I** элюата в $CHCl_3$ выделены L-лейцил-L-пролинангидрид и лейциллейцилангидрид. Мыши легко переносят **I** (0,5 *г* на 1 *кг* веса). Приведены данные УФ-и ИК-спектров и кривые ИК-спектров **I** и **II**. А. Лютенберг

46943. Изучение обратимой эпимеризации тетрациклинов. Приготовление, свойства и доказательство структуры некоторых 4-*эпи*-тетрациклинов. МакКормик, Фокс, Смит, Битлер, Рейкентал, Оригони, Маллер, Уинтерботтом, Дёршук (Studies of the reversible epimerization occuring in the tetracycline family. The preparation, properties and proof of structure of some 4-*epi*-tetracyclines. McCormick J. R. D., Fox Sidney M., Smith Leland L., Bitler Barbara A., Rei-

chenthal Jules, Origoni Victor E., Muller Walter H., Winterbottom Robert, Doerschuk Albert P.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2849—2858 (англ.)

Тетрациклин (ТЦ) и его производные в различных р-рителях при pH от 2 до 6 легко эпимеризуются при $C_{(4)}$, особенно в присутствии буферных р-ров; равновесная смесь содержит примерно равные кол-ва ТЦ и 4-*эпи*-ТЦ. Из них 4-эпимер обычно отличается по УФ-спектру, лучше растворим в воде, более устойчив при действии к-т и щелочей, имеет более отрицательные значения $[\alpha]D$ и гораздо меньшую активность in vitro по отношению к *St. aureus* (приведены данные). Эпимеризация ТЦ в 0,03 н. HCl не протекает; в более кислых р-рах образуются ангидросоединения. В 0,1 н. NaOH идет изомеризация другого типа. Р-р 200 *г* ТЦ × × HCl (I) в 1 *л* смеси CH_3OH-1 *M* NaH_2PO_4 (2 : 1) оставляют на 20 час. (25°); степень эпимеризации 58%. Добавляют 1,5 *л* ацетона, через 2 часа (4°) фильтрат упаривают в вакууме до 400 *мл*, насыщают NH_3, выделяют 166 *г* продукта, содержащего ~ 70% 4-*эпи*-ТЦ (II). Р-р 1 *кг* его в 3 *л* воды доводят 400 *мл* конц. HCl до pH 8, к фильтрату добавляют 100 *мл* NH_4OH до pH 8,8 в осадке после промывания ацетоном получают 213 *г* NH_4-соли II, $C_{22}H_{27}O_8N_3 \cdot H_2O$ (III), т. пл. 170° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —321° (HCl). Р-р 390 *г* III в 2,5 *л* воды и 60 *мл* конц. HCl доводят NH_4OH до pH 6,8, получают 200 *г* неочищ. II; моногидрат, т. пл. (после перевода через хлоргидрат) 178° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —335° (HCl); в лед. CH_3COOH (24 часа, 25°) эпимеризуется с образованием ТЦ, выделенного в виде I. Аналогично получены: моногидрат NH_4-соли 7-хлор-4-*эпи*-ТЦ (IV), т. пл. 163—164° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —321° (HCl); 7-хлор-4-*эпи*-ТЦ (V), т. пл. 209—213° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —350° (HCl); его хлоргидрат (VI), т. пл. 211—214° (разл.; из пропанола-2), $[\alpha]^{25}D$ —312° (HCl). Р-р 100 *г* 5-окси-ТЦ в 500 *мл* лед. CH_3COOH оставляют на 21 час (25°), упаривают в вакууме до 200 *мл*, добавляют 1,5 *л* воды и снова упаривают до 250 *мл*, в осадке исходный продукт, в р-ре — 5-окси-4-*эпи*-ТЦ (VII), т. пл. 163—164° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —253° (HCl). Р-р 10 *г* II в смеси 75 *мл* бутанола, 19 *мл* воды и 31 *мл* конц. HCl нагревают (70°, 1 час), охлаждают, разбавляют 40 *мл* воды и р-ром 5 н. NaOH до pH 5,5, в осадке — ангидро-II, переведенный в хлоргидрат, $C_{22}H_{23}O_7N_2Cl$ (VIII), т. пл. 210—212° (разл.; из CH_3OH-HCl), $[\alpha]^{25}D$ —265° (HCl), легко эпимеризуется из р-ра IV в 0,1 н. NaOH (pH 9,4, 24 часа, 25°) после подкисления до pH 7,0 выпадает моногидрат *изо*-V, выход 64%, т. пл. 235—237° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —160° (HCl). Аналогично из 7-хлор-ТЦ получают 68% моногидрата *изо*-7-хлор-ТЦ (IX), т. пл. 214—224° (разл.), $[\alpha]^{25}D$ —97° (HCl). pK_a в воде + + CH_3OH (1 : 1); *изо*-V 8,3; IX 7,8; их R_f одинаковы. Как *изо*-V, так и IX, в смеси диметилформамида (ДМФА) и 1 *M* NaH_2PO_4 (2 : 1) через 2—3 часа эпимеризуются; равновесная смесь содержит 32% IX и 68% *изо*-V. При гидрировании 5 *г* IV в 45 *мл* воды над 1,4 *г* 5%-ного Pd/C получают II, выход 2,6 *г*. Из 10 *г* II в 20 *мл* C_5H_5N действием 12 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$ (10—40°) получен моногидрат бензолсульфонил-4-*эпи*-тетрациклинонитрила, $C_{23}H_{29}O_{10}N_2S$ (X), выход 5,2 *г*, т. разл. 200° (из ДМФА-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —336° (ДМФА). Аналогично ТЦ (20 *г*) превращен в диметилформамидосольват бензолсульфонилтетрациклинонитрила, $C_{31}H_{34}O_{10}N_3S$ (XI), выход 6,3 *г*, т. разл. 210° (из ДМФА-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —416° (ДМФА). Действием CH_3SO_2Cl в C_5H_5N (от —5 до +5°) получены: из 5 *г* V моногидрат 7-хлор-4-*эпи*-тетрациклинонитрила, $C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$ (XII), выход 1,5 *г*, т. разл. 200° (из ДМФА-хлф.), $[\alpha]^{25}D$ —300° (ДМФА), а из 5 *г* 7-хлор-ТЦ 2,6 *г* 7-хлортетрациклинонитрила, $C_{22}H_{21}O_7N_2Cl$ (XIII), т. разл. 220° (из ДМФА-ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —338° (ДМФА). Ни один из нитрилов не эпимеризуется. Из 10 *г* II и 35 *мл* CH_3J в 100 *мл* тетрагидрофурана (перемешивание, 24 часа, 20°) образуется йодметилат II, $C_{23}H_{27}O_8N_2J$ (XIV), выход 4,42 *г*, т. пл. 161—162° (разл.; из сп.-петр. эф.), $[\alpha]^{25}D$ —265° (HCl). Аналогично из 30 *г* ТЦ получено 19,3 *г* йодметилата ТЦ (XV), т. пл. 178—180° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —198° (HCl). Обратимая эпимеризация **XIV** и **XV** протекает в ДМФА + NaH_2PO_4 и (очень медленно) в CH_3-COOH + вода (1 : 1) + Zn-ацетат; ТЦ и II в лед. CH_3-COOH + Zn-ацетат эпимеризуются быстро. При восстановлении как **XIV**, так и **XV**, в водн. CH_3COOH (1 : 1) действием Zn (30 мин., атмосфера N_2) образуется один и тот же десдиметиламино-ТЦ (**XVI**), т. пл. 195° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —250° (метилцеллосольв). Приведены данные УФ-спектров всех в-в **II — XVI**, ИК-спектров *изо*-V, **X — XIII** и кривые УФ-спектров I, **III**, **IV**, *изо*-V, **VII**, **IX**, **XII — XV**, 5-окси-ТЦ и 7-хлор-ТЦ · HCl (ср. РЖХим, 1957, 34533, 71789).

А. Лютенберг

46944. Строение спирамицина. II. Исследование продуктов деградации. Характеристика 5-диметиламино-6-метил-2-окситетрагидропирана. Поль, Челичев (Structure de la spiramycine. II. Étude des produits de dégradation: caractérisation du diméthylamino-5 méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne. Paul Raymond, Tchelitcheff Serge), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 734—737 (франц.)

Показано, что основание $C_8H_{17}O_2N$, образующееся при кислотном гидролизе спирамицина (I) или неоспирамицинов, является 5-диметиламино-6-метил-2-окситетрагидропираном (II). Действительно, при нагревании равномолекулярной смеси II и $CH_2BrCOOCH_3$ (III) получается брометилат-5-(β-формилэтил)-4,6-диметилморфолона-2, т. пл. 260° (из 20%-ного CH_3OH), превращающийся при действии насыщ. метанольного р-ра HCl (24 часа, 0°) в 5-диметиламино-6-метил-2-метокситетрагидропиран, т. кип., 88—89°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4453, d_4^{20} 0,960, который при встряхивании (6 час., 20°) с водн. взвесью Ag_2O размыкается в 4-диметиламино-5-оксикапроновую к-ту, т. кип. 120—125°/4 *мм*. При каталитич. гидрировании II получены 4-диметиламиногександиол-1,5 (IV) и 3-диметиламиногексанол-2-(V), метилированный CH_3J в 3-диметиламино-2-метоксигексан (VI), и конденсирующийся с III в брометилат 4-метил-5-пропил-6-метилморфолона-2, т. пл. 223—226° (из сп-этилацетата). При гофмановском расщеплении четвертичных оснований, полученных из V или VI, образуются в первом случае триметиламин и в-во, окисляющиеся HJO_4 в уксусный и масляный альдегиды, а во втором — этиленовый эфир, гидролизованный в кислой среде в гексанон-2, выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. К взвеси 0,5 *кг* I в 3,4 *л* воды постепенно приливают 1 н. H_2SO_4 до pH 4, разбавляют водой до 5 *л*, нагревают 120 час. при 80°, подщелачивают 1 н. NaOH до pH 10, извлекают бензолом, подкисляют H_2SO_4 до pH 4, упаривают досуха, продукт извлекают спиртом, отгоняют р-ритель, остаток извлекают ацетоном (8 × 250), нерастворившееся в-во растворяют в 0,5 *л* воды, отделяют H_2SO_4 в виде $BaSO_4$, р-р упаривают досуха при 25 *мм* и извлекают горячим циклогексаном II, выход 73 *г*, т. кип. 94—96°/2 *мм*, т. пл. 75° (из петр. эф.), $[\alpha]^{23}D$ +83,9° (*c* 1; CH_3OH) + + 62,6° (*c* 1; вода); пикрат (ПК), т. пл. 160° [из амилацетата (VII)]; йодметилат (ЙМ), т. пл. 182—183° (из сп.). 32 *г* II в 40 *мл* конц. HCl и 0,4 *л* воды, гидрируют над 20 *г* Pt (из PtO_2), приливают 50 *мл* р-ра NaOH (*d* 1,33), перегоняют, дистиллят нейтрализуют HCl, упаривают досуха, остаток встряхивают с KOH и эфиром и из эфирного р-ра получают V, выход 47%, т. кип. 86—87°/20 *мм*, $[\alpha]^{23}D$ —19,9° (*c* 1; вода); хлоргидрат, т. пл. 100—106° (из ацетона); ПК, т. пл. 80° (из толуола); ЙМ, т. пл. 170° (из сп.); остаток от

перегонки нейтрализуют HCl, упаривают досуха, продукт извлекают спиртом, отгоняют р-ритель, добавляют KOH и извлекают эфиром **IV**, выход 29%, т. кип. 126—127°/3 *мм*, $n^{24}D$ 1,4687, d_4^{24} 0,293, $[\alpha]^{23}D$ —19,2° (*c* 1; вода); ПК, т. пл. 73° (из **VII**); ЙМ, т. пл. 146° (из сп.). Na-производное **V**, полученное из толуольного р-ра **V** и $NaNH_2$, метилируют CH_3J и получают **VI**, т. кип. 75—76°/20 *мм*, $n^{19}D$ 1,4243, d_4^{19} 0,832, $[\alpha]^{25}D$ —30,1° (*c* 1; CH_3OH); ПК, т. пл. 125°; ЙМ, т. пл. 156° (из сп.-этилацетата). Сообщение I см. РЖХим, 1958, 8147. Д. Витковский

46945. **Строение спирамицина. III. Изучение продуктов расщепления, свойства микаминозы.** Поль, Челичев (Structure de la spiramycine. III. Étude des produits de dégradation : caractérisation du mycaminose. Paul Raymond, Tchelitcheff Serge), Bull. Soc. chim. France, **1957**, № **8-9**, **1059—1064** (франц.)

При гидролизе спирамицина I (СП-I) в обычных условиях (pH 4, 80°) образуются две формы ангидрофороцидина А (АФЦ-А), $C_{30}H_{49}O_{10}N$; α-форма (преимущественно), т. пл. 110° (из циклогексана), $[\alpha]^{21}D$ —15° (*c* 5; CH_3OH), содержит 1 CH_3O-, 3 CH_3C- и 2 CH_3N-группы, и β-форма, т. пл. 210—215° (из C_6H_5Cl), $[\alpha]^{21}D$ —52,3° (*c* 0,8; CH_3OH), содержит 1 CH_3O-группу. При гидролизе СП-II получаются АФЦ-В, $C_{32}H_{51}O_{11}N$, т. пл. 130—133° (из циклогексана), $[\alpha]^{21}D$ —23,4° (*c* 10; CH_3OH), и фороцидин-В (ФЦ-В), $C_{32}H_{53}O_{12}N$, т. пл. 236—238°, $[\alpha]^{25}D$ —24° (*c* 5; CH_3OH). При гидролизе СП-III образуются АФЦ-С, $C_{33}H_{53}O_{11}N$, т. пл. 138—140° (из циклогексана), $[\alpha]^{20}D$ —28,9° (*c* 10; CH_3OH), и ФЦ-С, $C_{33}H_{55}O_{12}N$, т. пл. 218—220° (из бзл.), $[\alpha]^{25}D$ +22,8° (*c* 5; CH_3OH). При каталитич. гидрировании все АФЦ и ФЦ поглощают: над Pd $2H_2$, над Pt $3H_2$. Все АФЦ и ФЦ при гидролизе образуют микаминозу (I); одновременно из АФЦ-С и ФЦ-С образуется 1 моль C_2H_5COOH, а из АФЦ-В и ФЦ-В 1 моль CH_3COOH; 100 *г* ФЦ кипятят с 2,5 *л* 2 н. HCl (16 час.), выход хлоргидрата I $C_8H_{17}O_4N \cdot HCl \cdot H_2O$ (ср. РЖХим, 1954, 46387; 1957, 48125) 43 *г*, т. пл. 116—120° (из *изо*-C_3H_7OH + 10% воды), $[\alpha]^{20}D$ +29° (*c* 1; вода, 1 мин.), +31° (24 часа). При действии HCl-газа на р-р I·HCl в CH_3OH (15°, 24 часа) образуется метилмикаминозид (II), выход 91%, т. пл. 70—72° (из петр. эф.); дробной кристаллизацией из II выделены 2 формы: α-II, выход 90%, т. пл. 74°, $[\alpha]^{22}D$ +90,1° (*c* 1; вода, через 24 часа), и β-II, т. пл. 70°, $[\alpha]^{22}D$ +104,9° (*c* 1; вода, через 24 часа); ИК-спектры α- и β-форм идентичны. При окислении I·HCl посредством $NaJO_4$ в нейтр. р-ре (20°, 48 час.) образуются HCOOH и хлоргидрат 2-метил-2,5-диокси-4-диметиламинотетрагидрофурана (III), т. пл. 194—195°, $[\alpha]^{22}D$ —31,8° (*c* 5; вода), который при перегонке с р-ром HJO_4 дает CH_3CHO, HCHO, HCOOH и $(CH_3)_2NH$. При гидрировании I·HCl в CH_3OH со скелетным Ni (100°, 100 *ат*, 3 часа) получено 17 *г* хлоргидрата 3-диметиламиногексантетраола-1,2,4,5 (**IV**), т. пл. 134° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]^{21}D$ +8° (*c* 1; вода). Окислением (HJO_4) из **IV** получено HCHO и **III**. Из **II** с CH_3J в эфире (15 дней) образуется йодметилат, $C_{10}H_{22}O_4NJ$, т. пл. 174—175° (из сп.-этилацетата), который действием AgOH с последующим расщеплением по Гофману превращен в 2-метил-3,4-эпокси-5-окси-6-метокситетрагидропиран (**V**), т. пл. 92° (из циклогексана), $[\alpha]^{22}D$ +147° (*c* 5; вода). При перегонке **V** с 13%-ной HCl (к-той) образуется 5-метилфурфурол (**VI**). Приведены кривые ИК-спектров **V** и 2,4-динитрофенилгидразона **VI**. О. Уткина

46946. **Новобиоцин. IV. Структура новобиоцина. V. Миграция карбамила и изоновобиоцин.** Хинман, Карон, Хуксема (Novobiocin. IV. The structure of novobiocin. V. Carbamyl migration and isonovobiocin. Hinman J. W., Caron E. L., Hoeksema H.), J. Amer. Chem. Soc., **1957**, **79**, № **14**, 3789—3800; № 19, 5321—5322 (англ.)

IV. Антибиотик новобиоцин (I) является 7-(4-(карбаминоилокси)-тетрагидро-3-окси-5-метокси-6,6-диметилпиранил-2-окси)-4-окси-3-[4-окси-3-(3-метилбутен-2-ил)-бензамидо]-метилкумарином (см. сообщение III, РЖХим, 1958, 8145). Кристаллич. кислая Na-соль I, $C_{31}H_{35}O_{11}N_2Na \cdot H_2O$, выход 90%, т. пл. 210—215° (разл.; из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —34° (*c* 1,081; вода); средняя соль, $C_{31}H_{34}O_{11}N_2Na_2 \cdot 2H_2O$, аморфна (о биологической активности этих солей см. РЖХимБх, 1957, 10835). Кислая Ca-соль I (дигидрат), выход 86%, плохо растворима в воде, при 325° не плавится. Действием CH_2N_2 из 10 *г* I получают 2,6 *г* его монометилового эфира (II), т. пл. 158—160° [разл.; из ацетона и технич. гексана (III)]. Гидрирование I в теплом абс. спирте над PtO_2 (2,8 *ат*, 25—40°, 1 час) приводит к дигидроновобиоцину (IV), выход 90%, т. пл. 163—165° (разл.); кислая Na-соль, $C_{31}H_{37}O_{11}N_2Na \cdot H_2O$, выход 81%, т. пл. 225—235° (разл.; из сухого ацетона); кислая Ca-соль (гексагидрат), выход 75%, т. пл. 225—250° (разл.; из ацетона). При кипячении (30 мин.) 10 *г* I в 100 *мл* спирта с 50 *мл* конц. HCl образуется одноосновная циклоновобиоциновая к-та (V), $C_{22}H_{21}O_6N$, выход 5,4 *г*, т. пл. 288—291° (из бутанола и сп.), p*Ka* 6,3 [в 75%-ном $HCON(CH_3)_2$]; кислый маточный р-р **V** нейтрализуют 6 н. NaOH и выделяют этил-(3-О-карбаминоил-4-О-метил-5,5-диметил)- -ликсозид (VI), выход (неочищ.) 316 *мг*, т. пл. 173—175° (из ацетона-III), $[\alpha]^{25}D$ —36° (*c* 1; сп.). Р-р 0,0162 моля в 100 *мл* абс. спирта кипятят 2 часа с 0,014 моля CH_3COCl; добавлением 300 *мл* воды осаждают 4,7-диокси-3-[4-окси-3-(3-метилбутен-2-ил)-бензамидо]-8-метилкумарин или новобиоциновую к-ту (VII), из фильтрата выделяют **VI**, выход 27%. Р-р 0,005 моля **VI** в 20 *мл* C_5H_5N и 0,039 моля $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, разбавляют при 4° 25 *мл* воды и подкисляют конц. HCl до pH 2. Из промытого эфиром осадка выделяют нейтр. в-во $C_{14}H_{11}O_5N$ (**VIII**), выход 55%; из эфирного р-ра получают 4-ацетокси-3-(3-метилбутен-2-ил)-бензойную к-ту (**IX**), выход 57%. Р-р 0,162 моля I в 1 *л* C_5H_5N + 2,14 моля $(CH_3CO)_2O$ кипятят 4 часа, к р-ру добавляют 1,5 *л* воды и 1,03 *л* 12 н. HCl, осадок извлекают эфиром, из эфирного р-ра получают **IX**, выход 60%, т. пл. 100—113° (из водн. сп.). Из нерастворимой в эфире фракции выделяют нейтр. в-во $C_{23}H_{26}O_{10}N_2$ (**X**), выход 65%, т. пл. 169—172° (из сп.-воды), $[\alpha]^{25}D$ —94,4° [*c* 2; $HCON(CH_3)_2$]. В тех же условиях из **V** образуются **VIII**, выход 62%, т. пл. 203—206° (из сп.), и 2,2-диметил-6-карбоксихроман (**XI**), выход 90%, т. пл. 184° (из сп.). Деацетилирование **IX** в спирте действием 1 н. NaOH (3 часа, 25°) приводит к 4-окси-3-(3-метилбутен-2-ил)-бензойной к-те (**XII**), выход 85%, т. пл. 103—106° (из ацетона-воды). При окислении **IX** действием OsO_4 в эфире, затем $NaJO_4$ в воде образуются ацетон и HCHO. Р-р **IX** в абс. спирте кипятят 1,5 часа с 12 н. HCl, полученный эфир **XI** омыляют водно-спирт. р-ром NaOH (3 дня, 25°), выход **XI** 67%. При гидрировании 2 *г* **IX** (как I) образуется 4-ацетокси-3-(3-метилбутил)-бензойная к-та (**XIII**), выход 1,06 *г*, т. пл. 136—144° (из водн. сп.). Из 2 *г* **IV** действием $(CH_3CO)_2O$ (аналогично I) получают 0,32 *г* **XIII** и 0,68 *г* **X**. При дезацетилировании 2 *г* **X** в 50 *мл* безводн. CH_3OH р-ром 1 н. CH_3ONa (30 мин., 65°) получают 1,43 *г* кристаллич., нейтр., невосстанавливающего в-ва $C_{21}H_{24}O_8N_2$ (**XIV**), т. пл. 276—280° (из ацетона). Кипячение (2 часа) 2 *г* **XIV** (или **X**) в 400 *мл* CH_3OH со 100 *мл* 3,15 н. р-ра HCl (газ) в CH_3OH приводит к смеси 1,9 *г* хлоргидрата 3-амино-4,7-диокси-8-метилкумарина (**XV**), т. разл. > 200° (из CH_3OH и эф.), и 435 *мг* метил-(3-О-карбаминоил-4-метил-5,5-диметил)-L-ликсозида (**XVI**), т. пл. 194—195° (из ацетона и **III**), $[\alpha]^{25}D$ —24,7 (*c* 1; сп.).

Кипячением (3 часа) 2 *г* **VIII** с р-ром HCl (газ) в CH_3OH также получен **XV**, выход 1,15 *г*; при кристаллизации **XV** из 30%-ного спирта образуется свободное основание. Бензоилированием **XV** получен 3-бензоиламино-4,8-диокси-8-метилкумарин (**XVII**), т. пл. 309—310° (из сп.), который действием $(CH_3CO)_2O$ в C_5H_5N (25°, 1 час; кипячение 2 часа) превращен в **VIII**. Бензоилированием 1 *г* 3-амино-4-оксикумарина (как **XVII**) получен 3-бензоиламино-4-оксикумарин (**XVIII**), выход 700 *мг*, т. пл. 207—208° (разл.; из сп.). Из 0,2 *г* **XVIII** в 2 *мл* C_5H_5N при кипячении 3 часа в 5 *г* $(CH_3CO)_2O$ образуется 2-метил-4Н-[1]-бензопиран-[3,4-d]-оксазолон-4 (**XIX**), выход 80 *мг*, т. пл. 195° (разл.; из абс. сп.). Диазотирование 0,2 *г* **XV** в CH_3COOH приводит к 3-диазо-7-окси-8-метилхромандиону-2,4 (**XX**), выход 60 *мг*, т. пл. 195—197° (из сп. и воды). При гидролизе **XV** (1 н. NaOH, 4 дня, 25°) образуется сложная смесь, из которой хроматографией и возгонкой выделяют 2,4-диокси-*м*-толуиловую к-ту (**XXI**), выход 20%, т. пл. 210—215° (из эф. и **III**). Сплавлением **XV** с KOH получен 2-метилрезорцин, выход 34%. Производные **XVI**: 2-O-ацетат, т. пл. 44—48° (из **III**), $[\alpha]^{24}D$ —14° (*c* 1,136; сп.); 2-O-метансульфонат (с CH_3SO_2Cl), выход 61%, т. пл. 149—151° (из воды). При кипячении (3 часа) р-ра 1,03 *г* **XVI** в 175 *мл* абс. CH_3OH с 40 *мл* 3 н. HCl (газа) в CH_3OH образуется циклич. 2,3-карбонат метил-(4-O-метил-5,5-диметил)-L-ликсозида (**XXII**), т. пл. 132—132,5° (после возгонки при 120°/20—25 *мм*), $[\alpha]^{25}D$ +117,7° (*c* 0,998; сп.). Из **XXII** действием р-ра $Ba(OH)_2$ получен метил-(4-O-метил-5,5-диметил)-L-ликсозид (**XXIII**), выход 71%, т. пл. 61—68° (из **III**), $[\alpha]^{25}D$ +113,8° (*c* 1; вода). Его аномер (**XXIV**) образуется из **XVI** при действии $Ba(OH)_2$, т. пл. 65—70° (из **III**), $[\alpha]^{24}D$ —63,6° (*c* 0,621, сп.; *c* 1, вода); 2,3-O-ацетат **XXIV**, т. пл. 62—64° (из **III**), $[\alpha]^{24}D$ —20,4° (*c* 0,973; сп.). При гидролизе **XXIII** или **XXIV** (α- и β-метилновиозидов) действием 0,5 н. H_2SO_4 (80—85°, 1,25 часа) образуется 4-O-метил-5,5-диметил-L-ликсоза или новиоза (**XXV**), выход колич., т. пл. 128—130° (из этилацетата) $[\alpha]^{24}D$ +19,9° (*c* 0,950; 50%-ный сп.). При окислении **XXIV** действием HJO_4 образуются глиоксаль и диальдегид (масло), из которого действием $Br_2 + SrCO_3$ получена кристаллич. Sr-соль 3-(карбокси-

VIII R (?) = $OCOCH_3$, R′ (?) = CH_3: X R = O ($C_9H_{16}O_5N$) $COCH_3$, R′ = CH_3: XIX R = R′ = H

метокси)-метокси-2-метокси-3-метилмасляной к-ты, $C_9H_{14}O_7Sr \cdot 1,5H_2O$, выход 77%, $[\alpha]^{24}D$ +10° (*c* 0,734; вода). После гидролиза **XVI** (0,5 н. H_2SO_4) и разделения продуктов р-ции методом противоточного распределения найдено: 8% исходного в-ва, 76% **XXVI**, 3-O-карбаминоилновиозы, $C_9H_{17}O_6N$, т. пл. 124—126°, $[\alpha]^{26}D$ +45,3° (*c* 0,971; сп.), и ~ 15% аморфного в-ва $C_9H_{15}O_5N \cdot H_2O \cdot 0,5C_2H_5OH$ (**XXVI**), $[\alpha]^{26}D$ +63° (*c* 0,96; сп.); для **VIII**, **X** и **XXVI** предложены структурные ф-лы. Приведены данные УФ-спектров **II**, **V**, **VIII**, **IX**, **X**, **XII**, **XV**, **XX**, **XXI**; кривые УФ-спектров **VIII**, **XII** и **XIX**; данные ИК-спектров **VIII**, **XII**, **XX**, **XXII**, **XXVI**. Т-ры плавления исправлены. А. Лютенберг

V. В р-ре (рН 10, 25°, 2 часа) **I** частично изомеризуется в биологически неактивный *изо*-**I** или 4-окси-3-[4-окси-3-(3-метилбутен-2-ил)- бензамидо]-8-метил-2-оксо-2-Н-1-бензопиран-7-ил 2-O-карбамил-4-O-метил-5,5-диметил- -ликсозид; **I** и *изо*-**I** разделены с помощью противоточного распределения в системе вода — ацетон — $CH_3COC_2H_5$ — технич. гексан (3 : 9 : 2 : 6 по объему). Чистый *изо*-**I** в аналогичных условиях изомеризуется обратно в **I**; равновесная смесь содержит 67% **I**. Кипячением *изо*-**I** с CH_3COCl в CH_3OH получены с 98% выходом новобиоциновая к-та (выход 98%) и метил-2-O-карбамил-4-O-метил-5,5-диметил-L-ликсозид (**II**) — изомер метил 3-O-карбамилновиозида. Омылением **II** ($Ba(OH)_2$, 25°) получен метилновиозид, выход 46%. *Изо*-**I** является 2-карбамильным аналогом **I**; антибиотич. активность **I** зависит от наличия и положения $CONH_2$-группы (ср. РЖХим, 1957, 23185; 1958, 8145, 11462). М. Линькова

46947. Об антибиотиках; структура инсулина и синтез окситоцина. Верзеле (Over antibiotica, de struktuur van insuline en de synthese van oxytocine. Verzele M.), Meded, Vlaamse chem. verenig., 1957, **19**, № 4, 117—123 (флам.)

Обзорная статья. В. Ш.

46948. О восстановительно-гидролитическом расщеплении 2-тиогидантоинов в амиды α-N-формиламинокислот. Берингер, Шмейдль (Über die hydrierend-hydrolytische Aufspaltung von 2-Thio-hydantoinen zu α-N-Formyl-aminosäureamiden. Behringer Hans, Schmeidl Karl), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2510—2516 (нем.)

5-алкил- и 5-арил-2-тиогидантоины $RCH_2CHNHCONHCS$ [**I а** R = H, **б** R = $(CH_3)_2CHOCOCH_2$, т. пл. 96° (из воды), **в** R = C_6H_5, **г** R-*n* = HOC_6H_4] превращаются в амиды сооответствующих α-N-формиламинокислот (**II**) при 3—4-часовом кипячении над 10-кратным кол-вом свежеприготовленного скелетного Ni в тетрагидрофуране (ТГФ) или диоксане в присутствии воды (0,1 от объема растворителя). **II** образуется также в аналогичных условиях из 5-алкилиден- и 5-арилиден-2-тиогидантоинов RCH = CNHCONHCS ⟷ (**III**) **д** R = $(CH_3)_2CH$, выход 63%, т. пл. 194° (из толуола или водн. CH_3OH); **е** R = C_6H_5; **ж** R = *n*-$CH_3OC_6H_4$; **з** R = 3,4-$CH_2C_6H_3(OH)_2$; **и** R = *n*-ClC_6H_4, выход 75%, т. пл. 274° (разл.; из диоксана); **к** R = C = CHC_6H_4NH, выход 68%, т. пл. 312—320° (разл.; из водн. сп.). Гидролиз **II** до аминокислоты проводят в разб. р-рах HCl или NaOH (выпаривание досуха на водяной бане или нагревание при 40°). Для **II** предположены структуры линейная $RCH_2CH(NHCHO)CONH_2$ и циклич. R′R″CNHCONHCHOH; в пользу первой свидетельствуют ИК-спектры. Перечисляются: производное **II**, выход в %, т. пл. в °С: **а**, 34, 125 (из диоксана); **б**, 43, 101 (из изоамилацетата); **в**, 60—64, 153 (из изоамилацетата); **г**, 61, 218 (разл.; из диоксана); **д**, 44, 174—175 (из ТГФ); **е-в**, **ж**, 67, 150,5 (из метилэтилкетона); **з**, 56, 159; **и**, 15, 196 (разл.; из метилэтилкетона); **к**, 50, 178 (из изоамилацетата). С. Давыдова

46949. Синтез некоторых производных β-фенилцистеина. Сычева Т. П., Лебедева И. В., Трупп Т. Х., Щукина М. Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2287—2292

Получен ряд производных β-фенилцистеина (**I**) и изучена их туберкулостатич. активность. В взвесь 6,2 *г* хлоргидрата (ХГ) **I** в 150 *мл* абс. спирта пропускают 30 мин. ток HCl, нагревают 30 мин. и через ~ 12 час. упаривают в вакууме. Остаток растворяют в эфире и пропускают HCl. Выход ХГ этилового эфира **I** (**II**) 2,2 *г*, т. пл. 149—150° (осажден эф. из р-ра в сп.). К 1,3 *г* **II** в 15 *мл* безводн. $CHCl_3$ прибавляют при 0° 1,5 *мл* $N(C_2H_5)_3$ и 1,4 *г* трифенилхлорметана, промы-

вают водой, разб. HCl и упаривают. Выход этилового эфира N-тритилфенилцистеина 0,6 *г*, т. пл. 154—156° (из сп.). Р-р 0,74 *г* ХГ I в 20 *мл* воды нейтрализуют 18%-ным NaOH и пропускают 1 час ток воздуха. Через ~ 12 час. выпадает дифенилцистин (III), т. пл. 205—206°. 6,7 *г* ХГ I в 160 *мл* абс. спирта насыщают HCl, нагревают до растворения осадка и пропускают несколько часов ток воздуха. Р-р упаривают, остаток обрабатывают $NaHCO_3$ и извлекают эфиром. Эфирный р-р насыщают HCl, выход ХГ этилового эфира III 6,55 *г*, т. разл. 191°. Этиловый эфир N,N-дибензоилдифенилцистина, т. пл. 147—149° (из водн. CH_3COOH). К суспензии 3 *г* ХГ метилового эфира фенилсерина (IV) в 30 *мл* CH_3COCl при охлаждении прибавляют 4,5 *г* PCl_5, встряхивают 1 час и охлаждают ~ 12 час. Выход ХГ метилового эфира β-хлорфенилаланина 0,6 *г*, т. пл. 177° (разл.; осажден эф. из р-ра в сп.). Бензоилированием 2,9 *г* ХГ этилового эфира *п*-нитрофенилсерина получено 2,15 *г* этилового эфира N-бензоил-*п*-нитрофенилсерина, т. пл. 158—159°. Из 2,31 *г* IV (как в случае II) получен метиловый эфир N-тритилфенилсерина, выход 2,2 *г*, т. пл. 136—138° (из сп.). К 2,56 *г* ХГ I и 1,23 *г* II в 30 *мл* жидкого NH_3 прибавляют при —40° 0,9 *г* Na и 1,5 *мл* CH_3J, перемешивают 2 часа, упаривают и остаток растворяют в 25 *мл* воды. Р-р экстрагируют эфиром и подкисляют HCl. Выход S-метилфенилцистеина 2,5 *г*, т. пл. 158—159° (из сп.); ХГ, т. пл. 165—166° (из конц. HCl). Аналогично из 1 *г* II и 0,4 *мл* C_2H_5Br получено 0,76 *г* ХГ S-этилфенилцистеина, т. пл. 168—170° (из конц. HCl); S-этилфенилцистеин, т. пл. 153—154° (из сп.). Из 1,37 *г* II, 2,18 *г* ХГ I и 2 *мл* C_4H_9J получено 3,52 *г* S-бутилфенилцистеина, т. пл. 157—159° (из сп.); ХГ, т. пл. 155—157° (из конц. HCl). Не удалось получить I р-цией α-хлоркоричной к-ты с тиомочевиной и р-цией N-бензоилфенилсерина с P_2S_5. II и IV обладают значительной туберкулостатич. активностью in vitro. 2-тиотиазолон активен по отношению к вирусу гриппа. С. Аваева

46950. Новый синтез фосфатидилсерина и приготовление эфиров серин- и 2-аминоэтил («этаноламин»)-фосфатов. Беван, Малкин, Типлейди (A new synthesis of phosphatidylserine and the preparation of serine and 2-aminoethyl («ethanolamine») phosphate esters. Bevan T. H., Malkin T., Tiplady J. M.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3086—3089 (англ.)

Описан синтез фосфатидилсерина путем взаимодействия глицерин-1-йодид-2,3-дистеарата (I) с бензиловым эфиром N-карбобензокси(кбз) DL-серин-3-(Ag-фенилфосфата) (II) с последующим гидрированием. 4,8 *г* N-кбз-DL-серина перегоняют с 25 *мл* сухого бензилового спирта и 0,3 *г* толуол-*п*-сульфокислоты в вакууме (т-ра бани 130°), добавляют 25 *мл* бензилового спирта и повторяют перегонку, остаток извлекают 50 *мл* эфира. Выход бензилового эфира N-кбз-DL-серина (III) 68%, т. пл. 72,5 (из CCl_4-петр. эф.). К смеси 0,02 моля $C_6H_5OPOCl_2$ и 0,02 моля хинолина в 15 *мл* $CHCl_3$ при охлаждении льдом и перемешивании 3 часа добавляют 0,02 моля III в 40 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 0,5 часа при 0° и 2 часа при ~ 20°, добавляют 2 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* воды, перемешивают 0,5 часа, отгоняют р-ритель (при < 40°), остаток растворяют в 15 *мл* воды и добавлением 4,2 *г* K_2CO_3 высаживают 3-(калий-фенилфосфат)-III, который очищают эфиром, выход 70%, т. пл. 184,5° (из сп.). К 1,2 *г* этой соли в 5 *мл* воды добавляют конц. р-р 0,5 *г* $AgNO_3$ и получают II, выход 95,7% (размягчается при 40° и плавится при 95°). 0,9 *г* II в 15 *мл* сухого ксилола и 0,9 *г* I кипятят 15 мин. в темноте, охлаждают, фильтруют, упаривают (< 40°), остаток растворяют в эфире, промывают $NaHCO_3$, выпаривают и сухой остаток гидрируют в 50 *мл* CH_3COOH с 2 *г* PtO_2-Pd (1 : 1) при 40°, осадок растворяют в $CHCl_3$, упаривают и экстрагируют кипящим эфиром O-(1,2-дистеарилфосфатидил)-серин, выход 61,8%, т. пл. 162° (разл.; спекание при 157°). К 1,47 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$ в 7 *мл* C_5H_5N добавляют 1,65 *г* III (без повышения т-ры), через ~ 12 час. добавляют несколько капель воды, через час выливают в воду и экстрагируют эфиром бензиловый эфир N-кбз-DL-серин-3-дифенилфосфат, выход 90%; при гидрировании 2,4 *г* последнего получен DL-серин-3-фенилгидрофосфат (IV) с выходом 70%, т. пл. 167—168°, при дальнейшем гидрировании IV после растворения осадка в 30 *мл* воды получен DL-серин-3-дигидрофосфат, выход 0,64 *г*, т. пл. 164—165°. К р-ру 4,5 *г* $(C_6H_5O)_2POCl$ в 15 *мл* C_5H_5N добавляют небольшими порциями 3 *г* кбз-этаноламина, выдерживают 16 час. и обрабатывают, как описано выше, выход N-кбз-этаноламинодифенилфосфата (V) 96%, вязкое масло; при гидрировании 5 *г* V (растворение в воде, упаривание фильтрата и кристаллизация остатка из воды добавлением спирта) получен этаноламинфосфат, выход 1,5 *г*, т. пл. 242,3°; при гидрогенолизе V в спирте получен этаноламин-O-фенилгидрофосфат, т. пл. 252—254° (из воды высажен сп.). Этаноламиндифенилфосфат выделен из маточного р-ра, т. пл. 132—133° (из сп.-петр. эф.); *п*-нитробензоильное производное, т. пл. 113° (из сп.).

Л. Шахновский

46951. Улучшенный метод выделения монохлоргидрата L-аргинина через флавианат. Рамачандран (An improved method for the isolation of L-arginine monohydrochloride via the flavianate. Ramachandran B. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, BC16, № 10, C196—C198 (англ.)

На основе изучения различных вариантов методов выделения аргинина через флавиановую соль разработан улучшенный способ его получения.

Л. Шахновский

46952. Синтез DL-S-трифторметилгомоцистеина (трифторметилметионина). Данли, Таборский (Synthesis of DL-S-trifluoromethylhomocysteine (trifluoromethylmetionine). Danhley Ralph L., Taborsky Robert C.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 10, 1275—1276 (англ.)

Описан синтез трифторметилметионина с целью применения его при лечении рака. 50 *г* CS_2 и 140 *г* технич. HgF_2 нагревают под давлением при 150°, 6 час. и экстрагируют эфиром, получают меркурированный трифторметилмеркаптид (I) выход 61,4 *г*. 30 *г* I обрабатывают на холоду 22,8 *г* смеси диоксан-хлористый водород (содержащей 0,15 моля HCl), разбавляют 15 *мл* безводн. диоксана и кипятят 2 часа, выход трифторметилмеркаптана (II) 94%. К смеси 45,5 *г* II и 0,3 *г* ацетата меди в 700 *мл* $CHCl_3$ добавляют 36,6 *г* акролеина, размешивают 2 часа и разгоняют. β-трифторметилмеркаптопропиональдегид (III) перегоняется при 44—48°/20 *мм*. Выход 38,7 *г*, т. кип. III 46,5°/при 20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4120. При добавлении акролеина к II получают наряду с III фракцию, соответствующую, по-видимому, соединению из 1 моля меркаптана из 3-х молей акролеина. 20 *г* III, 90,5 *г* порошкообразного $(NH_4)_2CO_3$, 10,6 *г* NaCN, 270 *мл* спирта и 270 *мл* воды нагревают до 50—55° 16 часов, упаривают в вакууме (~ 20°) до 200 *мл*, подкисляют HCl и нагревают 5 мин. до 90°, выход 5-(β-трифторметилмеркаптоэтил)-гидантоина (IV) 30%, т. пл. 128—128,5° (из $CHCl_3$). 17,0 *г* IV, 68 *мл* воды и 7,5 *г* NaOH кипятят 6 час. добавляют 3,7 *г* NaOH и кипятят еще 18 час., нейтрализуют конц. HCl до pH 6, промывают водой и ацетоном, осадок высушивают и экстрагируют 560 *мл* кипящего CH_3OH. Выход 5-трифторметилметионина 60%, т. пл. 230° (разл.; из CH_3OH).

Ю. Чхиквадзе

46953. Синтез N-сукцинилметионина. Гитиан (Sintesis de la N-succinilmetionina. Guitián Ramón),

16*

An. Real soc. esp. fís. y. quím., 1957, **B53**, № 11, 727—730 (исп., рез. англ.)

4 *г* янтарного ангидрида и 6 *г* DL-метионина нагревают при 150—160° несколько минут до полной гомогенизации, получают N-сукцинилметионин (I), выход колич., масло, ди-Na-соль, т. пл. 274—275° (высажена эф. из водн. сп.), ди-NH_4-соль, т. пл. 160—161° (высажена эф. из водн. сп.), ди-Ag-соль, т. разл. 200° (из воды). При омылении 20%-ной HCl (нагревание 7 час.) I дает янтарную к-ту с выходом 95%. С. Завьялов

46954. N-трифторацетиламинокислоты. VIII. Синтез глутатиона. Вейганд, Гейгер (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. VIII. Synthese des Glutathions. Weygand Friedrich, Geiger Rolf), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 634—638 (нем.)

Описан синтез глутатиона (I), основанный на взаимодействии 1-этилового эфира N-трифторацетил (тфа)-L-глутаминовой к-ты с этиловым эфиром L-цистеинилглицина (II) и последующем превращении образующегося диэтилового эфира N-тфа-L-глутатиона (III) в I. Р-р 2,25 *г* ангидрида N-тфа-L-глутаминовой к-ты (IV) (см. сообщение VII, РЖХим, 1957, 51423) в 10 *мл* абс. спирта выдерживают 2 часа при ~20°, нагревают 10 мин. до кипения, отгоняют спирт и остаток растворяют в 10 *мл* C_6H_6; при прибавлении 2,34 *мл* дициклогексиламина (V) выпадает 6-дициклогексиламмониевая соль 1-этилового эфира N-тфа-L-глутаминовой к-ты (VI), выход 64%, т. пл. 189° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —28,3° (*c* 2; абс. сп.). упаривают бензольный маточный р-р, прибавляют петр. эфир и получают 1-дициклогексиламмониевую соль 5-этилового эфира N-тфа-L-глутаминовой к-ты (VII), выход 27%, т. пл. 140—141° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ +9,5° (*c* 2; абс. сп.). Нагревают 30 мин. смесь 5 *г* сухой L-глутаминовой к-ты с 13 *мл* $(CF_3CO)_2O$ (VIII), отгоняют избыток VIII и CF_3COOH в вакууме (приемник охлаждают смесью ацетона и сухого льда), обрабатывают остаток 30 *мл* абс. спирта (охлаждение), оставляют на 2 часа при ~20°, кипятят 10 мин. и обрабатывают, как описано выше. Получают VI и VII с выходами 45% и 21% соответственно. Р-р 1 *г* VI в 15 *мл* 60%-ного спирта встряхивают 10 мин. с 10 *г* смолы дауэкс-50 (H^+). упаривают фильтрат в вакууме, получают 1-этиловый эфир N-тфа-L-глутаминовой к-ты (IX), т. пл. 76—77° (из бнз.), $[\alpha]^{20}D$ —42,9° (*c* 2; абс. сп.). Р-р 0,27 *г* IX в 10 *мл* C_6H_6 нагревают 15 мин. с 0,5 *мл* $SOCl_2$ (X), упаривают в вакууме, остаток X отгоняют с C_6H_6 (2×10 *мл*) и получают 5-хлорангидрид IX (XI), выход 92%, т. пл. 89—90° (после возгонки при 90° и 0,05 *мм*), $[\alpha]^{20}D$ —15,2° (*c* 1,393; лед. CH_3COOH). Кипятят р-р 1,37 *г* VI в 30 *мл* C_6H_6 с 3 *мл* X 45 мин., оставляют на 1 час при 0°, фильтрат выпаривают в вакууме, остаток экстрагируют 2 раза C_6H_6 и упаривают экстракт в вакууме, после возгонки в высоком вакууме получают XI, выход 87%, т. пл. 88—89°. Обрабатывают 10 *г* L-цистина 29,5 *г* карбобензокси (кбз)-хлорида и 285 *мл* 1 н. NaOH, после подкисления и экстракции этилацетатом получают *бис*-кбз-L-цистин (XII), выход 82%. т. пл. 113—114° (из этилацетата-хлф.). 4,5 *г* XII встряхивают в эфире при —10° с 0,021 моля PCl_5, фильтруют промывают эфиром, прибавляют тотчас при 0° р-р 5,5 *г* этилового эфира глицина (XIII) в этилацетате, после обычной обработки получают этиловый эфир *бис*-кбз-L-цистинил-*бис*-глицина (XIV), выход 75%, т. пл. 162—163° (из *н*-пропанола). 2 *г* XIV обрабатывают 3-5 часа при 45—50° 2 *г* фосфониййодидом в 20 *мл* лед. CH_3COOH, после фильтрования и упаривания в вакууме получают йодгидрат этилового эфира L-цистеинилглицина (XV), выход 90%, т. пл. 111—113°. Р-р 0,9 *г* XV в абс. тетрагидрофуране обрабатывают 0,53 *мл* V (в атмосфере N_2), к фильтрату прибавляют р-р азида VI, полученный обработкой 0,782 *г* XI 0,7 *г* дициклогексиламмонийазида в 10 *мл* тетрагидрофурана в течение 1 часа. Через 12 час. (~20°, N_2) упаривают и остаток промывают спиртом; выход диэтилового эфира N-тфа-глутатиона (XVI) 75%, т. пл. 163° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ —41,7° (*c* 0,7; абс. сп.). Р-р 1,01 *г* XVI в 10 *мл* диоксана оставляют на 1 час с 8,8 *мл* 1 н. NaOH при 15° в атмосфере азота, прибавляют 3,3 *мл* 2н. HJ, упаривают в высоком вакууме (30°); при медленном прибавлении ацетона выпадает I, его отфильтровывают в токе CO_2 и промывают ацетоном, выход I 35%, т. пл. 188—190° (разл.; из воды-сп.), $[\alpha]^{20}D$ —20,1° (*c* 0,95; вода). Из маточных р-ров выделяют через Hg^{2+}- и Cu^+-соли еще I, общий выход 40,5%. Для Cu^+-соли I $[\alpha]^{20}D$ —19° (*c* 1; вода). Р-р XVI в спирте обрабатывают при 0° р-ром йода в $CHCl_3$ до появления неисчезающего окрашивания, упаривают в вакууме, промывают осадок спиртом и эфиром, получают с почти колич. выходом тетраэтиловый эфир *бис*-N-тфа-глутатиондисульфида, т. пл. 226°, $[\alpha]^{20}D$ —21,3° (*c* 0,475; лед. CH_3COOH). 2,375 *г* *бис*-N-тфа-цистина встряхивают в 40 *мл* абс. эфира с 2,57 *г* PCl_5 при 0°, фильтруют, отгоняют эфир и $POCl_3$ в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* абс. тетрагидрофурана и прибавляют по каплям при встряхивании к охлажд. до —15° р-ру 2,27 *г* XIII, выдерживают 10 мин. при 0°, 2 часа при ~20°, фильтруют, упаривают фильтрат в вакууме и получают этиловый эфир *бис*-N-тфа-L-цистинил-*бис*-глицина, выход 77%, т. пл. 190,5—191 (из воды-сп.), $[\alpha]^{20}D$ —130° (*c* 2; ацетон). Ю. Швачкин

46955. N-трифторацетиламинокислоты. IX. Синтезы пептидов с помощью цианметиловых эфиров N-трифторацетиламинокислот. Вейганд, Своденк (N-Trifluoracethyl-aminosäurene IX. Peptidsynthesen mit N-Trifluoracetyl-aminosäure-cyanmethylestern. Weygand Friedrich, Swodenk Wolfgang), Chem. Ber., 1957, **90**, № 4, 639—645 (нем.)

При нагревании цианметиловых эфиров N-трифторацетил (тфа)-аминокислот с этиловыми эфирами аминокислот или дипептидов образуются с 80—90% выходом ди- и трипептиды соответственно. N-тфа-глицилхлорид (I) с 2,2,2-трифторэтоксимагниййодидом (II) дает наряду с трифторэтиловым эфиром N-тфа-глицина (III) *бис*-NN'-тфа-диаминоацетон (IV). Аналогично протекает р-ция с этоксимагниййодидом (V). В присутствии дициклогексиламина (VI) I дает после гидролиза N-тфа-связей глицилглицин (VII) и диглицилглицин (VIII). I в присутствии VI дает с N-тфа-глицилглицином пептиды глицина до гексаглицилглицина включительно. При нагревании III с этиловым эфиром глицина (IX) получается с выходом 94% этиловый эфир N-тфа-VII (X). 0,5—5 *г* N-тфа-аминокислоты, 1,5 моля $(C_2H_5)_3N$ и 3 моля хлорацетонитрила (XI) нагревают (45 мин. — 2 часа) до 60—70°, избыток XI отгоняют в вакууме, остаток извлекают этилацетатом, после нагревания отфильтровывают $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$, из фильтрата удаляют этилацетат в вакууме. Цианметиловый эфир N-тфа-аминокислоты очищают перекристаллизацией из C_6H_6 или C_6H_6 + петр. эфира или возгонкой в высоком вакууме. Получены цианметиловые эфиры следующих N-тфа-аминокислот (перечисляются аминокислота, выход в %, т. пл. в °C, $[\alpha]^{21}D$): глицин, 90, 82—83, —; LD-аланин, 87, 44—45, —; L-аланин, 89, 58—60, —74° (*c* 2,3; абс. сп.); DL-валин, 89, т. кип. 155—160°/14 *мм*, —; L-валин, 90, 44—46, —56,8° (*c* 1,85; абс. сп.); DL-фенилаланин, 93, 78—79, —; L-фенилаланин, 93, 70—72, —20,8° (*c* 1,8; абс. сп.); DL-пролин, 80, т. кип. 128—130°/0,1—0,2 *мм*, —; L-пролин, 80, т. кип. 125—130°/0,05 *мм*, —86,6° (*c* 3,29; абс. сп.); L-лизин (*бис*-N^{α}, N^{γ}-тфа-производное), 75, 102—104, —33,5° (*c* 1,75; абс. сп.); VII, 75, 128—129, —. Смесь цианметилового эфира N-тфа-аминокислоты и этилового эфира аминокислоты (избыток 20—25%) с небольшим кол-вом этилацетата нагревают в закрытой

колбе на масляной бане, образующийся цианметиловый спирт отгоняют в высоком вакууме и остаток возгоняют, получены этиловые эфиры следующих N-тфа-пептидов (перечисляются дипептид, выход в %, т. пл. в °C): DL-аланилглицина, 90, 114—115; DL-фенилаланилглицина, 78, 131—133; L-аланинглицина, 89, 99—101; DL-пролилглицина, 67, 112—114; L-валилглицина, 80, 141—142; DL-аланил-DL-аланина, 80, 101—102; DL-фенилаланил-DL-аланина, 81, 142—144; L-валил-L-аланина, 84, 135—137, $[\alpha]^{22}D$ — 53° (*c* 1,32; абс. сп.); L-аланил-L-аланина, 82, 139. 0,84 *г* цианметилового эфира N-тфа-глицина (XII) нагревают с 0,52 *г* **IX** и 1,5 *мл* этилацетата 1 час (110°), выход **X** после возгонки 90%, т. пл. 144—146°. Смесь 0,42 *г* **XII**, 0,35 *г* хлоргидрата **IX** и 0,45 *г* **VI** нагревают до 120°, прибавляют 25 *мл* тетрагидрофурана и кипятят 10 мин. После возгонки при 0,01—0,02 *мм*, 120° получают 0,442 *г* цианметилового эфира N-тфа-глицилглицина. Смесь 1,6 *г* цианметилового эфира N-тфа-глицилглицина, 0,742 *г* **IX** и 5 *мл* этилацетата нагревают 1,5 часа до 110°, смесь упаривают в высоком вакууме до т-ры бани (до 140°), остаток возгоняют при 180—190°; выход этилового эфира N-тфа-диглицилглицина (**XIII**) 91%, т. пл. 232—234°. Смесь 1,565 *г* **XIII** с 40 *мл* 0,5 н. водно-метанольного р-ра $Ba(OH)_2$ оставляют на 2 часа при ~20°, обрабатывают H_2SO_4, р-р пропускают через амберлит IR-4B, сгущают в вакууме и осаждают спиртом **VIII**, выход 79%. 0,565 *г* **VIII** встряхивают с 3 *мл* 1 н. NaOH и 0,625 *мл* тиоэтилтрифторацетата 18 час. и осаждают N-тфа-**XIII** (**XIV**) 3 *мл* 1 н. HCl, выход **XIV** 81%, т. пл. 233—235° (разл.; из воды). Из этилового эфира N-тфа-L-аланил-L-аланина в абс. этаноле пропусканием HCl получают хлоргидрат этилового эфира L-аланил-L-аланина (**XV**). К 0,673 *г* **XV** в 25 *мл* абс. тетрагидрофурана прибавляют по каплям 0,41 *мл* $(C_2H_5)_3N$, фильтрат сгущают в вакууме, прибавляют 0,4 *г* цианметилового эфира N-тфа-L-аланина и 1 *мл* этилацетата, нагревают 75 мин. до 110°, упаривают в вакууме и после возгонки остатка получают 83% этилового эфира N-тфа-L-аланил-L-аланил-L-аланина, т. пл. 241—243° (из воды), $[\alpha]^{22}D$ — 79,4° (*c* 0,252; абс. сп.). К р-ру метилмагнийиодида (из 2 *г* Mg и 7,1 *г* CH_3J) в 100 *мл* эфира прибавляют р-р 3,65 *мл* трифторэтанола в 100 *мл* эфира, затем р-р 9,5 *г* **I** в 50 *мл* эфира нагревают 15 мин., сгущают в вакууме, остаток встряхивают со 150 *мл* воды, подкисленной CH_3COOH, и со 150 *мл* C_6H_6, выпадает **IV**, выход 40%, т. пл. 220—222° (разл.; из сп.). Бензольный р-р упаривают в вакууме и получают **III**, выход 38%, т. пл. 60—61° (из бзл.). При замене **II** на **V** получают 45% **IV** и 17% **III**.

Ю. Швачкин

46956. **N-трифторацетиламинокислоты. X. Ангидрид N-трифторацетил-L-аспарагиновой кислоты и ангидрид N-трифторацетил-L-пролина. Вейганд, Клинке, Эйген** (N-Trifluoracetyl-aminosäuren. X. N-Trifluoracetyl-L-asparaginsäureanhydrid und N-Trifluoracetyl-L-prolin-anhydrid. Weygand Friedrich, Klinke Peter, Eigen Irene), Chem. Ber., 1957, 90, № 9, 1896—1905 (нем.)

При действии трифторуксусного ангидрида (I) на L-аспарагиновую к-ту (II) образуется внутренний ангидрид N-трифторацетил (тфа) аспарагиновой к-ты (III), реагирующий со спиртом, NH_3, аминами и аминокислотами с образованием α-производных. **III** превращен в этиловый эфир (ЭЭ) N-тфа-σ-диазо-γ-оксо-L-норвалина (IV), из которого перегруппировкой Вольфа могут быть синтезированы γ-глутамильные пептиды. При действии **I** на пролин (V) образуется несимметричный ангидрид N-тфа-пролина и **I**, диспропорционирующий затем на симметричный ангидрид N-тфа-пролина (**VI**) и **I**. К 23 *г* **II** (—70°) прибавляют 80 *мл* **I** и отгоняют избыток **I**, выход **III** ~100%, т. пл. 133—134° [из абс. ацетона-эф. (1 : 5) + петр. эф.], $[\alpha]^{22}D$ —22,3° [*c* 0,63; абс. тетрагидрофуран (ТГФ)]. 1 *г* **III** кипятят 15 мин. с 15 *мл* абс. спирта, упаривают и прибавляют 1 *мл* дициклогексиламина, выход дициклогексиламиновой соли 1-ЭЭ N-тфа-L-аспарагиновой к-ты (**VII**) 72%, т. пл. 169—171° (из бзл. и из воды), $[\alpha]^{17}D$ —6,9° (*c* 1,5; CH_3OH); обработкой **VII** ионитом дауекс-50X8 (H^+-форма) в спирте получен 1-ЭЭ N-тфа-L-аспарагиновой к-ты (**VIII**), выход 97%, т. пл. 96—97° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]^{12}D$ —10,2° (*c* 0,54; ТГФ). 4,7 *г* **VIII** кипятят 1 час с 20 *мл* $SOCl_2$, выход 4-хлорангидрида **VIII** (**IX**) 94%, т. пл. 117—118° (из бзл.), $[\alpha]^{23}D$ —26,9° (*c* 1,077; ТГФ). Из **IX** и C_2H_5ONa получен диэтиловый эфир N-тфа-L-аспарагиновой к-ты, выход 80%, т. кип. 143—144°/12 *мм*, т. пл. 45°, $[\alpha]^{23}D$ —11,64° (*c* 1,074; ТГФ). Из **IX** и анилина получен 4-анилид **VIII**, выход 62%, т. пл. 158° (из водн. сп.), $[\alpha]^{22.5°}D$ +28° (*c* 0,428; ТГФ), который омыляют 0,2 н. р-ром $Ba(OH)_2$ (2 часа, 20°) в 4-анилид **II**, выход 64%, $[\alpha]^{20}D$ +4,78° (*c* 0,785; 1 н. HCl). Из **IX** в диоксане и жидкого NH_3 в эфире получен 1-ЭЭ N-тфа-L-аспарагина, выход 50%, т. пл. 122° (из воды), $[\alpha]^{21}D$ —41,9° (*c* 0,995; абс. CH_3OH), и из него омылением р-ром $Ba(OH)_2$ L-аспарагин, выход 85%. При обработке **VIII** жидким NH_3 в эфире получен N-тфа-L-изоаспарагин, выход 83%, т. пл. 191° (из воды), $[\alpha]^{19}D$ —29,9° (*c* 1,23; абс. CH_3OH), а из него действием 10%-ного NH_4OH (~12 час., 20°) — L-изоаспарагин, выход 91%. Из **III** в ТГФ и анилина получен 1-анилид N-тфа-L-аспарагиновой к-ты, выход 69,5%, т. пл. 198° (из воды), $[\alpha]^{23}D$ —74,8° (*c* 0,386; ТГФ), а из него с 10%-ным NH_4OH (~12 час.) —1-анилид **II**, выход 73%, т. пл. 214° (разл.; из воды), $[\alpha]^{20}D$ +70,35° (*c* 0,554; вода). 5 *г* **IX** обрабатывают при охлаждении эфирным р-ром CH_2N_2, выход **IV** 82%, т. пл. 104—106° (из воды или диизопропилэфира), $[\alpha]^{24}D$ +7,33° (*c* 1,15; ТГФ). К кипящему р-ру 5 *г* **IV** в 20 *мл* диоксана и 2 *мл* воды прибавляют 5 капель 16%-ной H_2SO_4 и упаривают в вакууме, выход ЭЭ N-тфа-δ-окси-γ-оксо-L-норвалина 83%, т. пл. 103° (из воды), $[\alpha]^{21}D$ —39,5° (*c* 0,7; абс. CH_3OH); бисфенилгидразон ЭЭ N-тфа-σ, γ-диоксо-L-норвалина, т. пл. 97° (из водн. сп.). Нагревают 5 *г* **IV** в 5 *мл* CH_3COOH с 3 *мл* конц. HCl и разбавляют водой, выход ЭЭ N-тфа-σ-хлор-γ-оксо-L-норвалина (**X**) 83%, т. пл. 130—131° (из воды), $[\alpha]^{22}D$ —5,68° (*c* 0,97; ТГФ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 147° (из водн. сп.). Гидрирование **X** в лед. CH_3COOH + этилацетат над PtO_2 дает ЭЭ N-тфа-γ-оксо-L-норвалина (**XI**). Аналогично **X** из **IV** и 48%-ной HBr получен ЭЭ N-тфа-σ-бром-γ-оксо-L-норвалина, выход 72%, т. пл. 114—115° (из воды), $[\alpha]^{21}D$ —22,2 (*c* 0,99; абс. CH_3OH). Нагреванием **IV** с лед. CH_3COOH при 60° получен ЭЭ N-тфа-σ-ацетокси-γ-оксо-L-норвалина. Р-р 1 *г* **IV** в 7 *мл* лед. CH_3COOH медленно прибавляют в токе H_2 к 0,5 *г* PtO_2 в 50 *мл* лед. CH_3COOH; выход **XI** 85%, т. пл. 79° (из воды), $[\alpha]^{22}D$ —17,0° (*c* 1; ТГФ); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 162° (из воды). При окислении **IV** р-ром перйодата Na (70°) образуется **VIII**, выход 88%. 0,5 *г* **IV** в 10 *мл* диоксана нагревают при 60° с 1 *мл* диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты (**XII**), прибавляют свежеосажденный и промытый абс. диоксаном Ag_2O, нагревают и упаривают. Выход триэтилового эфира N-тфа-L-глутамил-L-глутаминовой к-ты 62%, т. пл. 84° (осажден петр. эф. из р-ра в диизопропиловом эфире); при применении хлоргидрата **XII** выход 72%. Аналогично из **IV** и анилина получен 1-ЭЭ 5-анилида N-тфа-L-глутаминовой к-ты, выход 90%, т. пл. 144° (из воды). Р-р 10 *г* **IV** в абс. диоксане смешивают при охлаждении с 3,5 *мл* C_2H_5SCl и через ~1 час упаривают в вакууме; выход ЭЭ N-тфа-δ-хлор-δ-этилмеркапто-γ-оксо-L-норвалина (**XIII**) ~100°, т. пл. 76,6°

(из ТГФ-петр. эф.), $[\alpha]^{23}$ *D* +40,1° (*c* 0,493; ТГФ). Нагревают XIII в 50 *мл* CH_3COOH и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 2,9 *г* безводн. CH_3COONa в 50 *мл* лед. CH_3COOH и фильтрат упаривают в вакууме. Выход 33 N-тфа-σ-ацетоксиэтилмеркапто-γ-оксо-L-норвалина 67%, т. пл. 116° (из ТГФ-петр. эф.), $[\alpha]^{23}$ *D* +106,3° (*c* 1,55; ТГФ). К 1,6 *г* сухого DL-V на холоду прибавляют 4,5 *мл* I; через 5—10 мин. доводят до ~20° и через 4 часа отгоняют I; выход DL-VI 1,5 *г*, т. пл. 139,5—140,5° (осажден из ацетона водой). Аналогично из L-V получен L-VI, выход 30%, т. пл. 137—138°. DL-VI с анилином превращается в анилид N-тфа-DL-пролина. выход 87%, т. пл. 157° (из водн. сп.). К 1,1 *г* L-V при 0° приливают 1,6 *мл* I, нагревают до 30°, упаривают в вакууме и сублимируют при 110—120°/0,01 *мм*, получают N-тфа-L-пролин, т. пл. 46—48°, $[\alpha]^{14}$ *D* —60,3° (*c* 0,96; абс. бзл.); образуется также при обработке L-VI водой. С. Аваева

46957. α-N-трихлорацетил-L-тирозинамид. Мауер, Ниманн (α-N-trichloroacetyl-L-tyrosinamide. Mower Howard F., Niemann Carl), J. Organ. Chem., 1958, 23, № 1, 144 (англ.)

α-N-трихлорацетил-L-тирозинамид (I) получен из этилового эфира трихлоруксусной к-ты (II) и L-тирозинамида (III). Обрабатывают III 20%-ным р-ром II в этилацетате в аппарате Сокслета; выход I 65%, т. пл. 160—161° (из C_6H_5Cl, CH_3OH или бзл. со сп.), $[\alpha]^{25}$ *D* +30,5° (в 30%-ном сп.). Проведение р-ции в ацетоне привело к продукту конденсации III с ацетоном, т. пл. 184—185°, $[\alpha]^{25}$ *D* —18,2° (30%-ный сп.). А. Юркевич

46958. Синтезы *d*-глюкозилгуаниламинокислот и *d*-глюкозилгуанил-протеинов. Михель, Хесинг (Synthesen von *d*-Glucosyl-guanylaminosäuren und-proteinen. Micheel Fritz, Heesing Albert), Liebigs Ann. Chem., 1957, 604, № 1-3, 34—41 (нем.)

Исследована р-ция N-β-*d*-глюкозил-S-этилизотиомочевины (I) с протеинами, ε-амино-*н*-капроновой к-той (II), метиламином (III) и получены соответствующие глюкозилгуанидилпроизводные. Установлено, что в этих соединениях гуанидиновую группу методом Сакагуши можно определить только после гидролитич. отщепления глюкозидного остатка. N,N-дизамещ. производные гуанидина не дают р-ции Сакагуши (р-ция проводилась по методу Macpherson H. T., Biochem. J., 1946, 40, 470). Отмечено также, что в ангидриде α,ε-*бис*-гуанил-*d,l*-лизина определяется только ε-гуанидил. При р-ции протеина с I реагируют только свободные NH_2-группы. Из лизинового остатка образуется гомоаргинин (IV). I получают по ранее описанному методу (Micheel F. и др., Chem. Ber., 1952, 85, 189). Р-р 5 *г* II и 13,3 *г* I в 9,6 *мл* 4 н. NaOH нагревают 2 часа при 45°, оставляют на ~12 час. при 20°, нейтрализуют HCl, упаривают в вакууме до сиропа, растворяют остаток в метаноле и высаживают ε-(1-β-*d*-глюкозилгуанидин)-*н*-капроновую к-ту (V) ацетоном. Выход V 45%, т. пл. 164—166° (разл.; из изопропилового сп.), $[\alpha]^{18}D$ —66,9° (вода). Для получения бромгидрата N-метил-N-(1-β-*d*-глюкозил)-гуанидина (VI) р-р 10 *г* III и 7,3 *г* I в 20 *мл* абс. метанола оставляют на 3 дня при 20°, упаривают в вакууме, растворяют в этаноле, нейтрализуют р-ром HBr в спирте и высаживают VI этилацетатом. Выход VI 65%, т. пл. 169—170° (разл.; из сп.-этилацетат), $[\alpha]^{18}D$ —78,0° (вода). Р-р 13 *г* I в 20 *мл* абс. метанола насыщают при 20° NH_3 и оставляют на 4 дня при 20°, упаривают в вакууме, нейтрализуют спирт. р-ром HBr и высаживают бромгидрат (1-β-*d*-глюкозил)-гуанидина (VII) смесью спирта и ацетона, выход VII 83%, т. пл. 108—109° (разл.; из смеси вода-сп.-ацетон), $[\alpha]^{18}D$ —62,4° (вода). 5 *г* хлоргидрата DL-лизина, 11 *г* бромгидрата S-этилизотиомочевины растворяют в 20 *мл* 5 н. NaOH, оставляют на ~12 час. при 20°, добавляют 35 *мл* конц. HCl, нагревают 2 часа при 100°, охлаждают, фильтрат разбавляют 150 *мл* воды, нейтрализуют и добавляют 20 *г* пикриновой к-ты, получают пикрат ангидрида α,γ-*бис*-гуанил-DL-лизина (VIII) с т. пл. 229—231° (разл.; из воды). VIII обычным способом переводят в дихлоргидрат (IX) с выходом 17%, т. пл. 174—175° (из смеси CH_3OH и эф.). Для изучения V, VI, VII, VIII и IX проводят их гидролиз кипячением (4 часа) 1% р-ра в 1 н. H_2SO_4 и в гидролизате количественно определяют глюкозу орсиновым методом (Kamp van de F.-P., Chem. Ber., 1952, 85, 1096), а гуанидиновые остатки — р-цией Сакагуши и идентифицируют глюкозу в виде β-пентаацетил-*d*-глюкозы, а производные гуанидина в виде пикратов. Глюкоза определяется количественно только после кислого гидролиза. Неполное определение глюкозы в гидролизате (1-β-D-глюкозилгуанил)-гликоколя объясняется, по-видимому, перегруппировкой Амадори. Для получения *d*-глюкозилгуанилпротеина 1 ч. протеина и 4 ч. I·HBr растворяют в 80 ч. воды, доводят pH до 8—8,1 и оставляют на 3 дня при 40°, сохраняя pH добавлением р-ра NaOH. Затем нейтрализуют и подвергают диализу, а затем электродиализу. Высушивают в вакууме над NaOH и P_2O_5 при 56° и 0,1 *мм*. Для определения гуанидиновых производных полученное в-во подвергают гидролизу (50% H_2SO; 8 час.). При действии I на протеины у желатины наблюдается частичный распад белка, у серумальбулина уменьшение содержания аргинина. Е. Чаман

46959. Последовательность аминокислот в α- и β-интермединах. Нивард (De aminozuur volgorde van α-en β-intermedine. Nivard R. J. F.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 41, 548—549 (гол.)

Краткое изложение результатов последних исследований. Библ. 5 назв. В. Ш.

46960. Синтез высокоэффективного амида гипертензина II (L-аспарагинил-L-арагинил-L-валил-L-тирозил-L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланина). Риттель, Изелин, Каппелер, Риникер, Швицер (Synthese eines hochwirksamen Hypertensin II-amids (L-Asparaginyl-L-arginyl-L-valyl-L-tyrosyl-L-isoleucyl-L-histidyl-L-prolyl-L-phenylalanin). Rittel W., Iselin B., Kappeler H., Riniker B., Schwyzer R.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 614—624 (нем.; рез. англ.)

Описан синтез октапептида (I) состава: аспарагинил-аргинил-валил-тирозил-изолейцил-гистидил-пролил-фенилаланин, представляющего собой β-аспарагиниламид гипертензина. По гипертензивному действию I превосходит лучшие природные препараты в 2—4 раза. 10 *г* хлоргидрата метилового эфира нитро-L-аргинина суспендируют в 100 *мл* диоксана, прибавляют 9 *г* $(C_2H_5)_3N$, перемешивают 2 часа при ~20° и прибавляют р-р 7,1 *г* диэтилхлорфосфита в 20 *мл* диоксана (+10°), перемешивают 1 час при ~20°, упаривают фильтрат в вакууме (80°), остаток обрабатывают 40 *мл* диэтилфосфита (II) и 9,85 *г* карбобензокси (кбз)-L-аспарагина (2 часа, 80°), упаривают в высоком вакууме (+50°), остаток растворяют в 60 *мл* 2 н. HCl, экстрагируют этилацетатом (3×600 *мл*), экстракт промывают по 2 раза 2 н. HCl, насыщ. р-ром $NaHCO_3$, водой, насыщ. Na_2SO_4, упаривают в вакууме, остаток растирают со 100 *мл* горячей воды, после охлаждения, фильтрования и сушки в высоком вакууме (80°) получают метиловый эфир кбз-L-аспарагинилнитро-L-аргинина (III), выход 33%. В отсутствие II выход III составляет 30%, т. пл. 170—173° (из воды), $[\alpha]^{24}$ *D* +5±2° (*c* 1,996; лед. CH_3COOH). К р-ру 68,1 *г* кбз-L-валина и 50,9 *г* метилового эфира L-тирозина в 1 *л* тетрагидрофурана прибавляют 59,2 *г* 1,3-дициклогексилкарбодиимида (IV), отфильтровывают 1,3-дициклогексилмочевину (V), фильтрат упаривают досуха, остаток растирают с 300 *мл* горячего петр. эфира, промывают петр. эфиром и полу-

чают метиловый эфир кбз-L-валил-L-тирозина (VI), выход 81%, т. пл. 144—147° (из ацетона + эф.), $[\alpha]^{24}$ *D* +54°±4° (*с* 1,077; $CHCl_3$), +13±4° (*с* 1,110; ацетон). Из маточного р-ра выделяют 17 *г* 1-(кбз-L-валил)-V, т. пл. 128—130° (из петр. эф.). К р-ру 44 *г* метилового эфира L-гистидина в 50 *мл* CH_3CN прибавляют р-р 55,5 *г* **IV** в 100 *мл* этилацетата и р-р 71,5 *г* кбз-L-изолейцина в 700 *мл* этилацетата, через ~12 час., ~20° растирают осадок с 50 *мл* этилацетата сушат при 90° в вакууме, экстрагируют смесью 25 *мл* конц. HCl, 20 *мл* воды и 80 *мл* CH_3OH повторно экстрагируют смесью 2 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH и экстракты упаривают в вакууме, получают 52,6 *г* моногидрата хлоргидрата метилового эфира кбз-L-изолейцил-L-гистидина (**VII**). Из маточного р-ра выделяют еще 39,1 *г* **VII**, в-во сушат 15 час. при 60° над P_2O_5 (0,05 *мм*), т. пл. **VII** 174—175° (разл.; из CH_3OH + этилацетат), $[\alpha]^{24}$ *D* —34±4° (*с* 1,010; вода). К р-ру 1 *г* кристаллич. кбз-L-пролина [т. пл. 70—72° (из эф.-петр. эф.)] в 15 *мл* абс. тетрагидрофурана прибавляют при —10° 0,61 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и через 5 мин. 0,42 *мл* этилхлорформиата. Прибавляют одновременно приготовленный и охлажден. р-р метилового эфира L-фенилаланина (**VIII**) [из 1,1 *г* хлоргидрата **VIII** и 0,71 *мл* $(C_2H_5)_3N$], через 2 часа (~20°) фильтруют, сгущают в вакууме (40—45°); остаток растворяют в этилацетате, промывают 4 раза 5 *мл* 1 н. HCl, 2 раза водой, 2 н. $NaHCO_3$ (4×2 *мл*), снова водой, упаривают, сушат 5 час. при 60° над P_2O_5 (0,01 *мм*) и получают 1,8 *г* метилового эфира кбз-L-пролил-L-фенилаланина (**IX**). Встряхивают 4,74 *г* **III** с 11 *мл* 1 н. NaOH 1 час при 22°, прибавляют 20 *мл* воды (до растворения), фильтруют пропускают CO_2 до pH 8,5, экстрагируют этилацетатом (2×80 *мл*), промывают экстракт $NaHCO_3$ и водн. слой обрабатывают 2 н. HCl до pH 1, выпавший осадок растворяют в 250 *мл* этилацетата, сушат р-р Na_2SO_4 и упаривают, выход кба-L-аспарагинилнитро-L-аргинина (**X**) 71%, т. пл. 98—101° (из CH_3CN), $[\alpha]$ *D* +10±4° (*с* 1,4; CH_3OH). +9±4° (*с* 1,0; этилацетат). После противоточного распределения в системе *н*-C_4H_9OH — вода (18 ячеек) т. пл. **X** 98—103°, $[\alpha]^{22}$ *D* +7±2° (*с* 2,042; CH_3OH). Кипятят 2,5 *г* **VII** в 10 *мл* абс. CH_3OH с 1,5 *мл* гидразингидрата 1 час, сгущают в вакууме, к остатку прибавляют 100 *мл* холодной воды и получают гидразид кбз-L-изолейцил-L-гистидина (**XI**), выход 83%, т. пл. 186—187° (из воды, $[\alpha]^{22}$ *D* —51±4° (*с* 1,327; 1 н. HCl); —22±4° (*с* 0,558; CH_3OH). 20 *г* **VI** растворяют в 200 *мл* 1,1 н. р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 1 час (21°) упаривают при 45° досуха и остаток (масло) растирают с эфиром; выход бромгидрата метилового эфира L-валил-L-тирозина (**XII**) 98%, т. пл. 208—209° (разл.; из CH_3OH + эф.), $[\alpha]^{23}$ *D* +31±4° (*с* 1,08; CH_3OH). 5,63 *г* **XII** суспендируют в 80 *мл* этилацетата, прибавляют 2,1 *мл* $(C_2H_5)_3N$ и через 10 мин. фильтрат упаривают, получают 4,61 *г* метилового эфира L-валил-L-тирозина (**XIII**), который сразу вводят в дальнейшую р-цию. Р-р 2,46 *г* **IX** в 40 *мл* CH_3OH и 6 *экв* HCl в CH_3OH гидрируют над 0,6 *г* Pd/C (10% Pd). Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в ацетоне и высаживают эфиром хлоргидрат метилового эфира L-пролил-L-фенилаланина (**XIV**), выход 86%, т. пл. 157—158° (из ацетона + эф.), $[\alpha]^{23}$ *D* —41±1° (*с* 4,15; вода). При обработке **XIV** насыщ. р-ром K_2CO_3 и этилацетатом получают метиловый эфир L-пролил-L-фенилаланина(**XV**), который сразу вводят в р-цию. Растворяют 3,72 *г* **XIII** и 5,47 *г* **III** в 35 *мл* диметилформамида, прибавляют 2,52 *г* **IV**, через 24 часа (21°) из фильтрата отгоняют диметилформамид (0,1 *мм*, 45°), оставшееся масло промывают петр. эфиром, охлажд. р-ром $NaHCO_3$, водой, разб. HCl, снова водой, переосаждают в-во из горячего CH_3OH, растирают осадок с ацетоном и получают метиловый эфир кбз-L-аспарагинилнитро-L-аргинил-L-валил-L-тирозина (**XVI**), выход 33%, т. пл. 202—206° (разл.), $[\alpha]^{23}$ *D* —4±4° (*с* 0,94; диметилформамид). К р-ру 2,58 *г* **XVI** в 30 *мл* диметилформамида прибавляют (15 мин.) 100 *мл* 0,1 н. NaOH, pH ~11; через 15 мин. прибавляют твердую CO_2 до pH 8, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 30 *мл* воды, подкисляют фильтрат 2 н. HCl и выделившееся в-во переосаждают CH_3CN из CH_3OH, выход кбз-L-аспарагинилнитро-L-аргинил-L-валил-L-тирозина (**XVII**) 70%, т. пл. 165—170°, $[\alpha]^{23}$ *D* 0±4° (*с* 0,4; CH_3OH). Дополнительно **XVII** очищали противоточным распределением (11 ячеек) в системе *н*-C_4H_9OH — CH_3OH — H_2O — $CHCl$ (1 : 1 : 1 : 1). Р-р 1,49 *г* **XI** в 15 *мл* 1 н. HCl экстрагируют этилацетатом, промывают экстракт 3 *мл* 1 н. HCl, солянокислые р-ры переслаивают этилацетатом, охлаждают до 0°, по каплям прибавляют р-р 275 *мг* $NaNO_2$ в 5 *мл* холодной воды, через 3 мин. прибавляют 3 *мл* насыщ. р-ра K_2CO_3 (по фенолфталеину), водн. р-р дважды экстрагируют этилацетатом, промывают р-р азида водой, после сушки Na_2SO_4 прибавляют его к охлажд. р-ру **XV** [из 1,24 *г* **XIV** и 0,55 *мл* $(C_2H_5)_3N$ в 15 *мл* этилацетата], выдерживают 18 час. при 0—5°, 2 часа при ~20°, упаривают в вакууме при 40° наполовину, промывают 1 н. HCl, 2 н. Na_2CO_3, водой и упаривают, выход метилового эфира кбз-L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланина (**XVIII**) 85%. После очистки противоточным распределением (36 ячеек) в системе 80% CH_3OH — $CHCl_3$ — CCl_4(1 : 1 : 1) получают 1,6 *г* чистого **XVIII**, т. пл. 105—110° (из CH_3OH + вода), $[\alpha]^{22}$ *D* —56±4° (*с* 0,971; CH_3OH). 1,72 *г* **XVIII** обрабатывают 8,3 *мл* 1,1 н. р-ра HBr в лед. CH_3COOH, через 2 часа (21°) отгоняют CH_3COOH (0,1 *мм*, 25°), остаток растирают с эфиром и получают 1,79 *г* дибромгидрата метилового эфира L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланина (**XIX**), т. пл. 130—140°, $[\alpha]^{22}$ *D* +18±4° (*с* 0,974; CH_3OH). При обработке 1,96 *г* **XIX** в 50 *мл* $CHCl_3$ насыщ. р-ром K_2CO_3 до pH 10 получают после упаривания метиловый эфир L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланин (**XX**) (выход 88%), который немедленно используют. К р-ру 1,88 *г* **XVI** и 1,31 *г* **XX** в 15 *мл* диметилформамида прибавляют р-р 0,62 *г* 1-циклогексил-3-морфолинилэтилкарбодиимида, выдерживают 21 час при 20°, удаляют диметилформамид в высоком вакууме, остаток растирают с водой (охлаждение), промывают $NaHCO_3$ и водой, сушат, промывают в-во ацетоном и CH_3OH и получают 0,68 *г* метилового эфира кбз-L-аспарагинилнитро-L аргинил L-валил-L-тирозил-L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланина (**XXI**), т. пл. 190—205° (из диметилформамида + эф.), $[\alpha]^{23}$ *D* —29±4° (*с* 0,52; диметилформамид). К суспензии 370 *мг* **XXI** в 15 *мл* CH_3OH прибавляют 1 *мл* 1,24 н. HCl в CH_3OH, гидрируют на 100 *мг* Pd/C (10% Pd), фильтрат упаривают в вакууме, остаток (310 *мг*) — метиловый эфир L-аспарагинил-L-аргинил-L-валил-L-тирозил-L-изолейцил-L-гистидил-L-пролил-L-фенилаланина (**XXII**), не очищая, используют далее. К р-ру 256 *мг* **XXII** в 12 *мл* 66% CH_3OH постепенно прибавляют 18 *мл* 0,1 н. NaOH, поддерживая 20 мин. pH 10,5—11, через 30 мин. прибавляют твердую CO_2 до pH 8, фильтруют, отгоняют CH_3OH в вакууме, к водн. р-ру прибавляют разб. р-р Na_2CO_3 до pH 9, экстрагируют 100 *мл* насыщ. водой *н*-бутанола (4 раза), экстракт промывают 8 *мл* разб. р-ра Na_2SO_4, упаривают, остаток (195 *мг*) промывают безводн. *н*-бутанолом, получают 135 *мг* **I**. После противоточного распределения (32 ячейки) 135 *мг* неочищ. **I** в системе *н*-бутанол — вода выделяют 75 *мг* активного в-ва (фракции 9—21, максимум в фракции 15). Проба в-ва из фракции 15 при биоиспытании на крысе показала вдвое большую активность по сравнению с норадреналином. В-во, выделенное из 9—21 фракций, после повторной очистки методом противоточного рас-

пределения, дало 32 *мг* препарата, в 5—10 раз превосходящего по биоактивности норадреналин. После очистки этого препарата противоточным распределением (30 ячеек) в системе *н*-бутанол 4%-ная уксусная к-та, доведения всех фракций до pH 5,5—6,0 р-ром NH_3 в CH_3OH, упаривания и удаления CH_3COONH_4 в вакууме (8 час., 0,01 *мм*/50°) получают 30 *мг* в-ва, в 5 раз превосходящего норадреналин по биоактивности. I — бесцветный порошок, т. пл. 195—205°, $[\alpha]^{22}$ *D* —44±6° (*c* 0,558; вода): на бумаге Ватман № 1 I имеет следующие R_f: 0,37 [C_2H_5OH-*н*-бутанол-H_2O-$(C_2H_5)_2NH$ (100 : 100 : 50 : 20)], 0,31 [*н*-бутанол ацетон-H_2O-$(C_2H_5)_2NH$ (100 : 100 : 50 : 20)], 0,18 [C_2H_5OH-*н*-бутанол H_2O (100 : 100 : 50)], 0,15 [*н*-бутанол-лед. уксусная к-та H_2O (100 : 10, насыщен. H_2O)], 0,24 [*втор*-бутанол-3% NH_3 (120 : 44)]. Р-ция Паули в пятнах положительна; других в-в нингидрин не обнаруживает. Ю. Швачкин

46961. **К синтезу пептидов, родственных АКТГ. Синтез производного гептапептида. Ортел** (Zur Synthese ACTH-verwandter Peptide. I. Darstellung eines Heptapeptid-Derivates. Oertel G. W.), Angew. Chem., 1958, 70, № 2, 51 (нем.)

Синтезирован фрагмент молекулы β-кортикотропина: бромгидрат метилового эфира глутамил-(γ-этил)-аланилфенилаланилпролиллейцилглутамил-(γ-этил)-фенилаланина (I). Производные дипептидов получены с помощью $POCl_3$ и PCl_3. Пептиды синтезированы методом смешанных ангидридов: карбобензилокси (кбз)-группа отщеплялась HBr в CH_3COOH. Приводятся название в-ва и выход в %: кбз-аланилфенилаланин, 81, его метиловый эфир, 87, метиловый эфир кбз-пролиллейцина, 51. Метиловый эфир пролиллейцина, метиловый эфир кбз-аланилфенилаланилпролиллейцина, 79; кбз-аланилфенилаланилпролиллейцин, 84; метиловый эфир кбз-глутамил-(γ-этил)-фенилаланина, 71; метиловый эфир глутамил-(γ-этил)-фенилаланин, 63; метиловый эфир кбз-аланилфенилаланилпролиллейцилглутамил-(γ-этил)-фенилаланина, 39, т. пл. 232°, $[\alpha]^{23}D$ —28,5°; метиловый эфир аланилфенилаланилпролиллейцилглутамил-(γ-этил)-фенилаланина, метиловый эфир кбз-глутамил-(γ-этил)-аланилфенилаланилпролиллейцилглутамил-(γ-этил)-фенилаланина пентагидрат, 36, т. пл. 145°, $[\alpha]^{23}D$ 63,1°, I, 53, т. пл. 197—201°. В. Шибнев

46962. **О пептидах. Сообщение 6. Глицил-L-тирозил-L-глутаминовая кислота и другие пептиды тирозина. Цан, Циглер** (6 Mitteilung uber Peptide. Glycyl-L-tyrosyl-L-Glutaminsäure und andere Tyrosinpeptide. Zahn Helmut, Ziegler Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1957, 610, № 1-3, 132—143 (нем.)

Описан синтез ди- и трипептидов тирозина со следующими аминокислотами: глицин, аланин, серин, валин, лейцин, глутаминовая и аспарагиновая к-ты. Большинство трипептидов выдерживает воздействие 12 н. HCl (48 час., 37°). Некоторые дипептиды при нагревании превращаются в дикетопиперазины. При помощи синтезированных пептидов были идентифицированы продукты, полученные при частичном гидролизе аморфной фракции фиброина. Охлажд. до —5° р-р 13,2 *г* карбобензокси (кбз)-L-тирозингидразида (I) в 750 *мл* воды, 28 *мл* конц. HCl и 20 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают р-ром 2,8 *г* $NaNO_2$, азид извлекают этилацетатом и к нему добавляют 9,5 *г* диэтилового эфира L-глутаминовой к-ты (хлоргидрата) и 4 *г* триэтиламина в 100 *мл* $CHCl_3$, через 16 час. промывают 0,5 н. HCl и из конц. р-ра осаждают петр. эфиром диэтиловый эфир кбз-L-тирозил-L-глутаминовой к-ты, выход 55%, т. пл. 125—126° (из сп.). Омылением 1 н. NaOH (1 час при 20°) и подкислением до pH 3 получают кбз-L-тирозил-L-глутаминовую к-ту, выход 79% (теоретич.), т. пл. 103—104° (из воды), при гидрировании которой (1,1 *г* в 25 *мл* CH_3OH с 3 каплями CH_3COOH и Pd-чернью) образуется L-тирозил-L-глутаминовая к-та, выход 75%, т. пл. 156° (из CH_3OH) и 243° (разл.), $[\alpha]^{25}$ *D* + 22°. Из этилацетатного р-ра азида (16,4 *г* I) и эфирного р-ра 7 *г* этилового эфира глицина (24 часа, ~20°) получают этиловый эфир кбз-L-тирозилглицина, выход 70%, т. пл. 169—170° (из сп.). Из 9,87 *г* I и 9,7 *г* бензолсульфоната глицинбензилового эфира с 4,3 *мл* триэтиламина в $CHCl_3$ (24 часа, 20°) получают бензиловый эфир кбз-L-тирозилглицина, выход 58%, т. пл. 156—157°, а гидрированием последнего (при 60°) — L-тирозилглицин, выход 84%, т. пл. 250—260°, $[\alpha]^{25}$ *D* +76,5±3°. К этилацетатному р-ру 21 *г* этилового эфира тирозина порциями добавляет 24 *г* кбз-глутаминового ангидрида, выпадает этиловый эфир кбз-α-L-глутамил-L-тирозина, выход 53%, из которого гидрированием получен α-L-глутамил-L-тирозин, выход 80%, т. пл. 191°. Из 18 *г* кбз-глицил-L-тирозингидразида (II) и 4,2 *г* $NaNO_2$ получают азид, его извлекают этилацетатом и куппелируют с хлороформным р-ром 17,5 *г* бензолсульфоната и 8,5 *мл* триэтиламина 24 часа, полученный после упаривания сироп гидрируют; выход глицил-L-тирозилглицина 23,5%, т. пл. 242° (из воды). Из 12,9 *г* II и 11 *г* метилового эфира серина получен метиловый эфир кбз-глицил-L-тирозил-DL-серина, выход 54%, т. пл. 195—196° (из водн. CH_3OH), омылением его — кбз-глицил-L-тирозил-DL-серин с выходом 52%, т. пл. 192—193° (из воды), гидрированием последнего получен глицил-L-тирозил-DL-серин, выход 66%, т. пл. 220—221°, $[\alpha]^{25}$ *D* + 25,5° (*c* 2; вода). Из 14 *г* II и 7,5 *г* хлоргидрата этилового эфира валина получен этиловый эфир кбз-глицил-L-тирозил-DL-валина, выход 41%, т. пл. 121° (из этилацетата-эф.), и после омыления и гидрирования — глицил-L-тирозил-DL-валин, выход 25%, т. пл. 216—217° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* + 24,5°. Аналогично получены: из 11 *г* II и 5 *г* этилового эфира лейцина этиловый эфир кбз-глицил-L-тирозил-DL-лейцина, выход 26%, т. пл. 139° (из этилацетата), и глицил-L-тирозил-L-лейцин, выход 68%, т. пл. 233—235° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}$ *D* — 7,5°; диэтиловый эфир кбз-глицил-L-тирозил-L-аспарагиновой к-ты (11,6 *г* II и 5,67 *г* диэтилового эфира аспарагиновой к-ты), выход 56%, т. пл. 138—139° (из этилацетата) кбз-глицил-L-тирозил-L-аспарагиновая к-та, выход 77%, т. пл. 104—107° (из воды), и глицил-L-тирозил-L-аспарагиновая к-та, выход 88%, т. пл. 180—190°, $[\alpha]^{25}$ *D* + 9,5°; диэтиловый эфир кбз-глицил-L-тирозил-L-глутаминовой к-ты (из 9,4 *г* II, 4,8 *г* хлоргидрата диэтилового эфира глутаминовой к-ты и 2 *г* триэтиламина в 50 *мл* $CHCl_3$), выход 63%, т. пл. 87—88° (из водн. CH_3OH), и глицил-L-тирозил-L-глутаминовая к-та, выход 60%, т. пл. 213° (разл.; из воды.), $[\alpha]^{25}$ *D* —1,95°. Из этилового эфира кбз-L-тирозилглицина (16 *г*) в 250 *мл* спирта и 5 *мл* гидразингидрата получают гидразид (III), выход 89%, т. пл. 194—196° (из сп.); из 6 *г* III и 7 *г* хлоргидрата дибензилового эфира глутаминовой к-ты с 2 *г* триэтиламина получен дибензиловый эфир кбз-L-тирозилглицил-L-глутаминовой к-ты, выход 40%, т. пл. 124—126° (из этилацетата или CH_3OH), а после гидрирования — L-тирозилглицил-L-глутаминовая к-та, выход 42%. Из 8,5 *г* кбз-глутамил-L-тирозингидразида и 2 *г* этилового эфира DL-аланина получен этиловый эфир кбз-L-глутамил-L-тирозил-DL-аланина, выход 21%, т. пл. 110—112° (из этилацетата-петр. эф.), кбз-L-глутамил-L-тирозил-DL-аланин [выход 75%, т. пл. 125—128° (из воды)] и α-L-глутамил-L-тирозил-DL-аланин, выход 34% (теоретич.), т. пл. 159—160°, $[\alpha]^{25}$ *D* + 22,1°. Из 6,1 *г* кбз-серилглицингидразида и 8 *г* бензолсульфоната бензилового эфира тирозина с 5 *мл* триэтиламина получено масло, которое после гидрирования образует DL-серилглицил-L-тирозин, выход 27%, т. пл. 205—207°. Определения угла вращения проводились при 2% конц-ии в воде +1 *экв* HCl. Определены pK полученных пептидов. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 28971.

Л. Шахновский

46963. О соединениях внедрения хиноидного типа с циклическими дисульфидами. Лауч, Гюнтер (Über Einschlußverbindungen vom Chinon-Typ mit zyklischen Disulfiden. Lautsch W., Günther D.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 18, 492 (нем.)

Дисульфид L-цистеил-L-тирозилдиглицил-L-тирозил-L-цистеина (I) дает с хиноном (II) и его гомологами эквимолекулярные соединения внедрения (СВ). СВ I с II образует ромбоэдрич. кристаллы, его спектр отличается от спектра хингидрона. На хроматограмме на бумаге смеси I + II при проявлении смесью *н*-бутанола с водой и лед. CH_3COOH (5 : 3,5 : 1,5) получаются 2 пятна с R_f 0,66 и 0,87, соответствующие I и СВ. II может быть обнаружен в СВ р-цией с NH_3; для обнаружения NH_2-групп I следует применять избыток нингидрина, для обнаружения SH-групп I избыток цианида и нитропруссида натрия. Оба компонента можно выделить из СВ восстановлением в кислой среде.

И. Слоним

46964. α-Кетокислоты в гидролизатах белков. Франк, Кноке (α-Ketosäuren in Proteinhydrolysaten. Franck Burchard, Knoke Jürgen), Chem. Ber., 1957, **90**, № 11, 2450—2459 (нем.)

Для обнаружения β-окси-α-аминокислот (I) в гидролизатах белков использована легкость расщепления I до α-кетокислот (II). Наиболее полно превращение I в II при наименьшем их распаде или переаминировании достигается нагреванием с 6 н. HCl 14 час. при 140°. II выделяют из гидролизатов экстракцией эфиром (α-кетоизокапроновую к-ту — перегонкой с водяным паром); для определения II (до 10—20 γ) использованы: хроматография на бумаге и проявление *о*-фенилендиамином (желто-зеленая флюоресценция в УФ-свете), хроматография на забуференной бумаге 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) II (светло-коричневая флюоресценция в УФ-свете), восстановление ДНФГ II (Н на PtO_2 16 час. при 20°) в аминокислоты и хроматография последних. Определение II в гидролизатах показало, что содержание гомологов серина (III) и треонина (IV) составляет в белках не более 0,5%. Приведено содержание III и IV в %: в фиброине шелка 16,2, 1,6; зеине 7,1, 3,5; желатине 3,2, 2,2; казеине 6,3, 4,9; альбумине крови 4,2, 5,8; яичном альбумине 8,2, 4,0.

С. Давыдова

46965. Об изменении белковой молекулы. Сообщение 1. Взаимодействие продуктов первичной деструкции белка с ангидридами N-карбоксиглицина, DL-аланина и DL-пролина. Порошин К. Т., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 8, 996—998

Изучена поликонденсация ангидридов N-карбоксиглицина (I), N-карбокси-DL-аланина (II) и N-карбокси-DL-пролина (III) с продуктами первичной деструкции казеина — гидролизатом пентона казеина (ГП). Р-ция проводилась в диоксане или в фосфатном буфере при 1—2° ~24 часа и продукты р-ции выделялись диализом или высаливались. В р-цию с ГП вступает 40—60% I и II. Получены полиглицил-ГП (степень полимеризации, $n = 8—10$), поли-DL-аланин-ГП ($n = 18—20$) и р-цией последнего с III — поли-DL-аланилполи-DL-пролил-ГП. Изучено также действие ряда инициаторов на поликонденсацию I и II. Этиловые эфиры глицина и диглицина и метиловый эфир аланилглицилглицина более активны в качестве инициаторов, чем ГП, этиловый эфир полиглицина, вода или казеин.

С. Аваева

46966. Циклические фосфаты. III. Некоторые общие наблюдения об образовании и свойствах пяти-, шести- и семичленных циклических фосфатных эфиров. Хорана, Тенер, Райт, Моффатт (Cyclic phosphates. III. Some general observations on the formation and properties of five-, six- and seven-membered cyclic phosphate esters. Khorana H. G., Tener G. M., Wright R. S., Moffatt J. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 430—436 (англ.)

Разработан общий метод получения 5-, 6- и 7-членных циклич. фосфатов (ЦФ) O—R—OP(O)OH из фосфатных эфиров в присутствии дициклогексилкарбодиимида (I). Показано, что 5-членные ЦФ, в отличие от своих 6- и 7-членных аналогов, вступают с I в дальнейшую р-цию, приводящую к N-фосфорилмочевинам HO—R—OP(O)(OH)N(C_6H_{11})CONHC_6H_{11}. Рассмотрены стереохимич. условия образования ЦФ и углеводов и использование метода в структурном анализе последних. Р-ция позволяет различать α- и β-1-фосфаты пентафураноз. Показано, что устойчивость ЦФ к к-там и щелочам зависит от величины цикла. Устойчивость увеличивается с размером ЦФ. Суспензию 15—20 *мг* уридин-2′(3′)-монобензил-(*н*-пропил)-фосфата аммония (II) (высушенного упариванием с диоксаном) в 2 *мл* диоксана встряхивают с несколькими каплями CF_3COOH. Через 18 час. в реакционной смеси обнаружены соответствующие ЦФ и уридин-2′(3′)-монофосфат. К охлажд. до 5° р-ру 30 *мл* пропандиола-1,3 в 100 *мл* C_5H_5N прибавляют по каплям 12,4 *г* $(C_6H_5O)_2$-POCl (II), через 12 час. упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, промывают водой и упариванием получают с колич. выходом дифенил-(3-оксипропил)-фосфат (IV) (масло). При длительном стоянии IV с водн. C_5H_5N получают фениловый эфир пропандиол-1,3-ЦФ, т. пл. 76—76,5° (из воды и из смеси эф. и петр. эф.). Гидрирование IV в CH_3OH над Pt дает 3-оксипропилфосфат (V) (выделяют в виде Ва-соли). Р-р 1 *г* Ва-соли V пропускают через дауэкс-50 (пиридиниевая форма) (5 *см* × 1 *см*), упаривают, растворяют остаток в смеси 2 *мл* воды и 10 *мл* спирта, прибавляют 3 *г* I, встряхивают ~12 час. и разбавляют водой. Фильтрат экстрагируют эфиром, водн. слой концентрируют, пропускают через колонку IR-120 (H+) (10 *см* × 1 *см*), р-р доводят водн. $C_6H_{11}NH_2$ до рН 4,5, сгущают и упаривают со спиртом. Выход дициклогексиламмониевой соли ЦФ пропандиола-1,3 (VI) 500 *мг*, т. пл. 177,5—178° (из сп.-ацетона). Р-р 7 *г* IV в смеси 25 *мл* диоксана и 75 *мл* 2 н. NaOH оставляют на 48 час. при ~20°, нейтрализуют смолой дауэкс-50 (H+), фильтрат промывают эфиром, концентрируют и пропускают через колонку дауэкс-50 (H+). Р-р упаривают (25°), остаток растворяют в 15 *мл* тетрагидрофурана и высаживают 10 *мл* эфира 2 *г* VI, т. пл. 102—102,5° (из смеси эф. и CH_3CN). Р-р 278 *мг* VI и 226 *мг* I в 10 *мл* CH_3CN встряхивают 1 час, фильтрат упаривают в вакууме и прибавлением эфира получают 230 *мг* *бис*-(пропандиол-1,3)-циклопирофосфата (VII), т. пл. 137—137,5° (из эф.-CH_3CN). Водн. р-р VII при стоянии образует VI. Обрабатывают взвесь 1 *г* гептагидрата Ва-соли глюкозо-6-фосфата в воде смолой IR-120 (H+), к сгущенному фильтрату прибавляют 5 *мл* воды, C_5H_5N до начала выделения масла и р-р 3 *г* I в 20 *мл* C_5H_5N, через 3 дня (встряхивание, ~20°) прибавляют 20 *мл* воды, фильтрат промывают эфиром, пропускают через колонку из целлюлозы, промывают смесью изопропанол-C_5H_5N-вода (70 : 5 : 25), элюат концентрируют, прибавляют насыщ. р-р $Ba(OH)_2$ до рН 8 и 2 объема ацетона; выделившееся масло растирают со спиртом, переосаждают в-во из 1 *мл* воды, 6 *мл* спирта и промывают ацетоном, выход Ва-соли D-глюкозо-4,6-ЦФ 485 *мг*, $[\alpha]^{20}D$ +11,1° (*c* 4,79; вода). К смеси 30 *мл* бутандиола-1,4 и 10 *мл* C_5H_5N прибавляют 10 *мл* $(C_6H_5O)_2POCl$. Через 18 час. разбавляют 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром, экстракт упаривают и получают 12 *г* 4-оксибутилдифенилфосфата (VIII) (масло). Гидрируют 4,3 *г* VIII в CH_3OH над Pt, полученное масло подщелачивают р-ром $Ba(OH)_2$ до рН 8, центрифугируют, упаривают и прибавлением спирта выделяют

2,93 *г* Ва-соли бутандиол-1,4-фосфата (**IX**). 0,9 *г* **IX** переводят в пиридиниевую соль, растворяют ее в смеси 16 *мл* C_5H_5N и 2 *мл* воды, прибавляют 2,5 *г* **I** и спустя 18 час. обрабатывают, как описано выше. Продукт очищают хроматографией на двух слоях бумаги ватман 3ММ. Элюат пропускают через колонку дауэкс-50 (Н+) (5 *см* × 1 *см*), к полученному р-ру прибавляют $C_6H_{11}NH_2$ до рН 4 и упаривают. Получают бутандиол-1,4-ЦФ (X), т. пл. 152—153° (из сп.-эф. и из тетрагидрофурана). Бутандиол-1,4-фосфат (из 1 *г* **IX**) ацетилируют 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 5 *мл* C_5H_5N, через 12 час. разбавляют водой, упаривают, прибавляют р-р 5 *г* **I** в 20 *мл* 10%-ного водн. C_5H_5N и через 24 часа после обычной обработки удаляют ацетильные группы 1 н. NaOH (1,5 часа, ~20°), разделяют смесь хроматографией на бумаге ватман 3ММ и выделяют P^1,P^2-*бис*-4-оксибутилпирофосфат (XI) в виде соли с $C_6H_{11}NH_2$, т. пл. 150—154° (из сп.), R_f 0,54. Обработка **XI** р-ром **I** в C_5H_5N дает X, R_f 0,62. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 68505. Ю. Швачкин

46967. Нуклеотиды. Сообщение XLI. Смешанные ангидриды как промежуточные соединения в синтезе динуклеозидфосфатов. Холл, Тодд, Уэбб (Nucleotides. Part XLI. Mixed anhydrides as intermediates in the synthesis of dinucleoside phosphates. Hall R. H., Todd Alexander, Webb R. F.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3291—3296 (англ.)

На примере аденозин-5′-уридин-5′-фосфата (I) разработан новый метод синтеза динуклеозидфосфатов. При конденсации 2′ : 3′-О-изопропилиденаденозин-5′-бензилфосфохлорида (II) с дифенилфосфатом (**III**) в присутствии 2,6-лутидина образуется смешанный ангидрид $ROP(O)(OCH_2C_6H_5)OP(O)(OC_2H_5)_2$ (**IV**) (R — 2′ : 3′-О-изопропилиденаденозин), из которого с 2′ : 3′-изопропилиденуридином (V) с последующим удалением изопропилиденовых групп получают **I** (70—87%). Аналогично используется смешанный ангидрид, полученный из II и трифторуксусной к-ты (**VI**). Смешанный ангидрид 2′ : 3′-О-изопропилиденаденозин-5′-фосфита (VII) и III использовался для синтеза 2′ : 3′-О-изопропилиденаденозин-5′,2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-фосфита (VIII), из которого хлорированием и гидролизом получают I. I образуется непосредственно из II и V, но выход не превышает 20%: а) р-р 0,924 *г* **2′ : 3′-О-изопропилиденаденозин-5′-бензилфосфита (IX)** и 0,266 *г* N-хлорсукцинимида (X) в 8 *мл* бензола и 7 *мл* ацетонитрила оставляют 3 часа при ~20°, добавляют 0,57 *г* **V** и 1 *мл* 2,6-лутидина, через 48 час. упаривают, кипятят с 5 *мл* C_2H_5OH и 35 *мл* 0,02 н. H_2SO_4 (1,5 часа), нейтрализуют $Ba(OH)_2$, к фильтрату добавляют NH_4OH до рН 8, пропускают через дауэкс-2 (250—500 меш; формиатная форма) и элюируют 0,02 н. и 0,05 н. НСООН. Фракции с $\lambda_{макс}$ 260 *mμ*, полученные при элюировании 0,05 н. НСООН, упаривают в вакууме и сушат вымораживанием, выход **I** 18,5%. В присутствии пиридина выход **I** 15%; б) из 1 *г* 2′ : 3′-изопропилиденаденозина (**XI**), 15 *мл* жидкого NH_3 и 0,075 *г* Na получают 5′-Na-производное **XI (XII)**. К р-ру 0,28 *г* **XII** в 5 *мл* диметилформамида добавляют р-р 2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-фосфохлорида в 2 *мл* CH_3CN (полученный из 0,37 *г* бензил-2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-фосфата и 0,135 *г* **X**). Выход **I** 25% (выделяют аналогично описанному, в а). К р-ру 2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-бензилфосфохлорида (**XIII**) (из 0,105 *г* 2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-бензилфосфита и 0,034 X) и 3 *мл* C_6H_6 добавляют 0,147 *г* XI, 0,055 *мл* 2,6-лутидина, 0,06 *г* **III** и 2 *мл* диметилформамида и через 24 часа (37°) обрабатывают как в разделе а, выход **I** 87%. Если вместо XI применяют аденозин (2 моля) выход **I** 75%. Выход **I** из II (1 моль) и **V** (1 моль), в присутствии III (1 моль) и 2,6-лутидина (2 моля) 70%, из **XIII** и XI (1 моль) в присутствии **VI** (1 моль) и 2,6-лутидина (2 моля) 32%. Р-р 0,6 *г* **IX** и 0,2 *г* тиоцианата 4-метилморфолиния в 5 *мл* метилэтилкетона кипятят 2 часа, декантируют, остаток нагревают с 2 *мл* CH_3CN и 2 *мл* метилэтилкетона и добавлением бензола выделяют 4-метилморфолиниевую соль **VII**. Аналогично получают 4-метилморфолиниевые соли 2′ : 3′-О-изопропилиденуридин-5′-фосфита (**XIV**) и 2′ : 3′-ди-О-ацетилуридин-5′-фосфита. Р-р 1,34 *г* 4-метилморфолиниевой соли **XIV** в 20 *мл* CH_3CN быстро добавляют к р-ру 0,52 *мл* дифенилхлорфосфата в 5 *мл* CH_3CN, через 1 час добавляют 0,33 *мл* 2,6-лутидина и 0,42 *г* **XI**, перемешивают 2 часа, упаривают, растворяют в 20 *мл* $CHCl_3$, упаривают до 2 *мл* и выливают в *н*-пентан, выход **VIII** 0,81 *г*. Аналогично получают ацетильное производное **VIII**. К р-ру 0,636 *г* **VIII** в 20 *мл* CH_3CN добавляют 0,133 *г* **X**, через 6 час. добавляют р-р 1 *г* $NaHSO_3$ в 20 *мл* воды и 30 *мл* CH_3CN, перемешивают 12 час., упаривают, добавляют 50 *мл* воды и 3 н. HCl до рН 1 и быстро экстрагируют $CHCl_3$, экстракт упаривают и остаток обрабатывают как описано в а. Аналогично получают I из ацетильного производного VIII (ацетильные группы удаляются насыщ. р-ром NH_3 в CH_3OH). Уридин-5′-фосфит получают из 4-метилморфолиниевой соли **XIV** нагреванием (30 мин.) с 80%-ной CH_3COOH или обработкой насыщ. р-ром NH_3 в CH_3OH. Для синтезированных и исходных в-в приводятся значения R_f в различных системах растворителей. Сообщение XL см. РЖХим, 1957, 66281. З. Шабарова

46968. Нуклеотиды. Часть XLII. Получение 2′ : 5′- и 3′ : 5′-дифосфатов аденозина. Креймер, Кеннер, Хьюз, Тодд (Nucleotides. Part XLII. The preparation of the 2′ : 5′- and 3′ : 5′-diphosphates of adenosine. Cramer F., Kenner G. W., Hughes N. A., Todd Alexander), J. Chem. Soc., 1957, July, 3297—3298 (англ.)

Фосфорилированием аденозина (I) избытком дибензилфосфохлорида (II) с последующим дибензилированием получают смесь аденозин-2′,5′-дифосфата (III) и аденозин-3′ : 5′-дифосфата (IV). К р-ру 5 *г* сухого I в 330 *мл* абс. пиридина, охлажд. до —50°, добавляют II (из 26 *г* дибензилфосфита), нагревают (5 час. до —30° и 18 час. до 0°) и добавляют 13 *мл* 2-этоксиэтанола. Фильтрат упаривают, добавляя 2-этоксиэтанол, остаток растворяют в 100 *мл* 2-этоксиэтанола, содержащего 12 *г* LiCl, и через 3 часа (~100°) добавляют 500 *мл* эфира; выпавшее масло обрабатывают 300 *мл* ацетона и 100 *мл* C_2H_5OH; центрифугируют и выделившиеся 11 *г* в-ва гидрируют (4 дня, атмосферное давление, ~20°) в 250 *мл* 50%-ного C_2H_5OH и 2 *мл* CH_3COOH над 10% Pd/C (1 *г*) и PdO (0,2 *г*). Катализат фильтруют, добавляют 80 *мл* 3 н. NaOH, через 40 час. нейтрализуют разб. HCl, экстрагируют эфиром (2 *мл* × 50) и упаривают до 150 *мл*. Р-р пропускают через дауэкс-50 (20 × 20 $см^{-2}$) (литиевая форма), промывают водой, упаривают, добавляют 400 *мл* ацетона и 100 *мл* C_2H_5OH и центрифугируют. Полученное в-во (8 *г*) растворяют в 500 *мл* воды, нейтрализуют, пропускают через дауэкс-2 (Cl^-) (10 × 12 $см^2$), промывают водой и пропусканием 2 *л* 0,003 н HCl отделяют аденозин-5′-фосфат. Элюат, полученный после пропускания еще 3 *л* 0,03 н. HCl, упаривают до 200 *мл*, доводят 2 н. LiOH до рН 8, упаривают и обрабатывают 400 *мл* ацетона и 100 *мл* C_2H_5OH. Осадок растворяют в 300 *мл* воды, фильтрат упаривают до 200 *мл*, пропускают через дауэкс-50 (7 × 20 $см^2$) (Н+), промывают водой и упаривают до 20 *мл*, добавлением 250 *мл* ацетона выделяют 2,75 *г* смеси **III** и **IV**. Для **III** и **IV** приведены величины миграции при электрофорезе и R_f в различных системах. З. Шабарова

46969. Аминоацильные производные нуклеозидов. II. Структура и свойства аминоацильных и пептидных

производных 3-β-*d*-глюкопиранозилцитозина. Шабарова З. А., Соколова Н. И., Прокофьев М. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3028—3034

Аминоацилирование 3-β-*d*-тетраацетилглюкопиранозилцитозина (I) (см. сообщение I, РЖХим, 1958, 36401) протекает по аминной группе нуклеозида с образованием N_6-аминоацильных производных I (структура установлена на основании изучения их спектров поглощения в УФ). N_6-кбз-аминоацильные и N_6-кбз-пептидные производные I легко гидролизуются щелочью (0,1 н. NaOH, 100°, 30—60 мин.), труднее к-той (1—2 н. HCl, 100°) и не гидролизуются водой (100°). Ход гидролиза определялся по изменению $\lambda_{\text{макс}}$ гидролизата.

З. Шабарова

46970. **Образование циклической диангидродиадениловой кислоты при щелочном расщеплении аденозин-5′-трифосфорной кислоты. Кук, Липкин, Маркем** (The formation of cyclic dianhydrodiadenylic acid by the alkaline degradation of adenosine-5′-triphosphoric acid. Cook William H., Lipkin David, Markham Roy), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3607—3608 (англ.)

Циклическая диангидродиадениловая к-та (I) образуется наряду с другими соединениями при гидролизе $Ba(OH)_2$ аденозин-5′-трифосфорной к-ты (II) 250 *мг* II нагревают (30 мин., 100°) с 3 *мл* 0,4 н. $Ba(OH)_2$,

II A—остаток аденозина

осаждают Ba^{2+}, р-р хроматографируют (70%-ный изопропиловый сп.-NH_4OH). I распределяется непосредственно за аденозином (III) (выход 5—10%). Свойства I: устойчив к действию щелочи и к-ты, отношение аденин : фосфор = 1, расщепляется ядом *Crotalus adamanteus* до III, не расщепляется простетич. фосфомоноэстеразой и не окисляется периодатом. При дезаминировании образуется инозиновый аналог I. Высказано предположение о механизме образования.

З. Шабарова

46971. **Нуклеиновые кислоты. Тодд** (Nucleic acids. Todd Alexander), Perspectives Organ. Chem. New York, Intersci. Publ., 1956, 245—264 (англ.)

Обзор. Библ. 27 назв.

Л. А.

46972. **Биосинтез полинуклеотидов. Часть II. Синтез и свойства фосфорных производных аденинглюкозида. Баркер, Фолл** (Biosynthesis of polynucleotides. Part II. The synthesis and properties of phosphoryl derivatives of adenine glucoside. Barker G. R., Foll G. E.), J. Chem. Soc., 1957, Aug., 3794—3798 (англ.)

Описан синтез 2′-,3′-,4′-,6′-фосфатов, а также циклич. 4′-,6′-фосфата аденинглюкозида. В условиях, вызывающих взаимное превращение 2- и 3-фосфатов рибонуклеозидов 2′-,3′- и 4′-фосфаты аденинглюкозида не изомеризуются. 9-β-D-глюкопиранозиладенин-6′-дигидрофосфат (I) получен фосфорилированием 9′-(2,3,4-триацетил-β-D-глюкопиранозиладенина (II) при помощи $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ или $POCl_3$ в безводн. пиридине; 2′,3′ и 4′-изомеры (соответственно III, IV, V) образовались при фосфорилировании N^6,O^6-дитритил-9-β-глюкопиранозиладенина (VI). III и IV были также получены из 9-(4,6-O-бензилиден-β-D-глюкопиранозиладенина (VII). Циклич. 4′-6′-фенилфосфат (VIII) приготовлен из аденинглюкозида (IX) и $C_6H_5OPOCl_2$. Положение фосфатных групп вытекает из строения исходных соединений и подтверждается результатами окисления HJO_4. К р-ру 1 *г* IX, полученного по описанному методу (Davoll, Lowy, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1650) из N^6-ацетилхлормеркурипурина и тетра-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилбромида, в 15 *мл* безводн. пиридина добавлено 1,9 *г* трифенилхлорметана и оставлено стоять 7 дней при ∼20° или нагрето 3 часа до 100°. Продукт р-ции вылит в 200 *мл* ледяной воды и VI коагулирован прибавлением по каплям насыщ. р-ра $BaCl_2$. После ацетилирования VI 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 10 *мл* пиридина (100°, 30 мин.) р-р вылит в воду и выпавший осадок после сушки нагрет 30 мин. в 50 *мл* 80%-ной CH_3COOH. Фильтрат вылит в воду, отфильтрован от осадка и упарен в вакууме. Получен II, т. пл. 132° (из сп.). Получение I. А. К р-ру 1,3 *г* II в 20 *мл* безводн. пиридина при размешивании (3 часа —40°) добавлен р-р $(C_6H_5CH_2O)_2POCl$ (из 2,5 *г* $(C_6H_5CH_2O)POOH$ в 15 *мл* пиридина). Через ∼12 час. (20°) добавлено 10 *мл* воды и 1 *г* Na_2CO_3 и выпарено в вакууме досуха. Осадок растворен в $CHCl_3$, фильтрат упарен и смолообразный продукт прогидрирован в водн. спирте над Pd/C и Pt-чернью. I выделен в виде NH_4-соли. После пропускания через колонку с дауэкс (формиат) и вытеснения муравьиной к-той получены I и его бруциновая соль. На окисление I метапериодатом Na идет 2,04 моля с образованием 1,1 моля титруемой к-ты. Б. К 0,1 *г* IX в безводн. пиридине прибавлены постепенно при 0° 0,075 *мл* $POCl_3$ в 0,5 *мл* пиридина. Через 12 час. р-р разбавлен при —10° 50%-ным водн. пиридином, нейтрализован рассчитанным кол-вом 1 н. NaOH, упарен в вакууме и остаток разбавлен водой до 0,05 мол. р-ра по P; pH доведен до 8. Хроматография р-ра на дауэкс (формиат) дала один пик, соответствующий I. Получение II, III и IV. К р-ру VI (из 0,15 *г* IX) в 10 *мл* пиридина добавлены 0,45 *мл* $POCl_3$ в 4,5 *мл* пиридина и затем 0,045 *мл* воды в 0,45 *мл* пиридина. Через ∼12 час. р-р разбавлен 5 *мл* 50%-ного водн. пиридина, р-р вылит в 50 *мл* ледяной воды и добавлен насыщ. $BaCl_2$ для коагулирования осадка. После омыления тритильных групп 80%-ной CH_3COOH фильтрат вылит в 50 *мл* воды, р-р доведен $Ba(OH)_2$ до pH 7,4, разбавлен до 1 *л* и хроматографирован на колонке (1 × 10) с дауэкс (формиат). Вытеснение 0,1 *M* муравьиной к-той дало три четких пика, соответственно II, III и IV. Бруциновые соли: II, т. пл. 172—174°, III, т. пл. 198—200°; IV, т. пл. 185—190°. VII получен из 1,25 *г* IX, 3 *г* безводн. $ZnCl_2$ и 15 *г* бензальдегида после встряхивания смеси 24 часа при 20°. Р-р вылит по каплям в 250 *мл* эфира, осадок растворен в 20 *мл* целлосольва, обработан 1,25 *г* NaOH в 10 *мл* воды и через 10 мин. нейтрализован CO_2. Сгущением фильтрата и обработкой водой выделен 1 *г* VII, т. пл. 300—301° (водн. сп.). VII не окисляется $NaJO_4$ в течение 3 суток. Фосфорилирование VII проведено, как описано для VI. При этом получены II и III. Получение VIII. К смеси 0,67 *г* IX в 25 *мл* пиридина и 0,48 *мл* $C_6H_5OPOCl_2$ в 10 *мл* пиридина через 24 часа при ∼20° добавлено 25 *мл* H_2O и еще через 2 часа р-р упарен в вакууме с добавлением спирта и остаток растворен в водн. спирте. Очистка этанольного р-ра проведена на колонке с амберлитом IR-4B (OH). Выделено 0,35 *г* VIII, т. пл. 272—275° (из сп., разл.). 30-мин. кипячение VIII с 80%-ной уксусной к-той превращает его в 9-β-D-глюкопиранозиладенин-4′,6′-гидрофосфат (X). То же превращение происходит при обработке I ангидридом трифторуксусной к-ты. R_f для IX и производных в изоамиловом спирте + 5% фосфата Na и в изомасляной к-те-NH_4OH равны соответственно: IX 0,62, 0,77; I 0,60, 0,76; III 0,53, 0,84; IV 0,72, 0,63; V 0,68, 0,58; X 0,60, 091; VIII —, 0,54. Часть I см. РЖХимБх, 1958, 8356.

Е. Каверзнева

46973. **Полиацетиленовые соединения. XXII. Синтез полиинуглеводородов из *Artemisia vulgaris*. Больман, Инхоффен, Хербст** (Polyacetylenverbindungen, XXII. Synthesen von Polyin-Kohlenwasserstoffen aus *Artemisia vulgaris*. Bohlmann Ferdi-

nand, Inhoffen Eberhard, Herbst Peter), Chem. Ber., 1957, 90, № 8, 1661—1667 (нем.)

Синтезированы *цис-* и *транс*-формы углеводорода гептадекатриен-8,10,16-триина-2,4,6 (I), найденного в полыни (см. РЖХим, 1958, 13403). К продукту р-ции 26,5 *г* октадиина-1,7 (II) с р-ром C_2H_5MgBr (из 6,9 *г* Mg) добавляют 30 *г* $HC(OC_2H_5)_3$ в 50 *мл* эфира и кипятят 6 час.; разлагают р-ром NH_4Cl и растворяют в эфире, получают: 1) II, т. кип. 38—40°/0,3 *мм*; 2) 17 *г* 1,1-диэтоксинонадиина-2,8 (III), т. кип. 97—100°/0,3 *мм*; с 2,4-динитрофенилгидразином при 70° дает динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 70°; 3) *бис*-диэтилацеталь, т. кип. 150—160°/0,3 *мм*, его *бис*-ДНФГ, т. пл. 198°. При гидрировании 33,4 *г* III в 150 *мл* CH_3OH с 10 *г* катализатора Линдлара (КЛ) образуется ацеталь $CH_2{=}CH(CH_2)_4CH{=}CHCH(OR)_2$ (IV), выход 76,5%, т. кип. 77°/0,3 *мм*. 26 *г* IV кипятят 3,5 часа с 250 *мл* 10%-ного р-ра $(COOH)_2$, растворяют в эфире, получают нонадиен-2,8-аль-1 (V), выход 87%, т. кип. 90° (т-ра бани)/0,2 *мм*; ДНФГ V (VI), т. пл. 117°. При восстановлении V р-ром $LiAlH_4$ в эфире получают спирт $CH_2{=}CH(CH_2)_4CH{=}CHCH_2OH$ (VII), выход 93%, т. кип. 95° (т-ра бани)/0,3 *мм*. Проведена р-ция (0°) 13,75 *г* VII в 100 *мл* эфира + 1 капля пиридина с 15 *г* PBr_3; через 0,5 часа разлагают смесью льда + $NaHCO_3$ и растворяют в эфире. К сухому эфирному р-ру добавляют 30 *г* $P(C_6H_5)_3$ в 200 *мл* эфира; через много дней образуется нонадиен-2,8-ил-1-трифенилфосфонийбромид (VIII), выход 60%, т. пл. 173°. К суспензии 9,3 *г* сухой соли VIII в 200 *мл* эфира добавляют 1 н. р-р C_4H_9Li и через 10 мин. 1,2 *г* $CH{\equiv}CCHO$ в 5 *мл* эфира; из эфирного р-ра получают додекатриен-3,5,11-ин-1 (IX), выход 53%, т. кип. 70°/0,02 *мм*. Проведена р-ция 1,7 *г* IX и 2,25 *г* метилдиацетилена (X) в 100 *мл* CH_3OH с р-ром 60 *г* ацетата Cu в 160 *мл* пиридина и 180 *мл* воды; через 1,5 часа извлекают эфиром, экстракт упаривают в вакууме, отделяют диметилтетраацетилен, фильтрат упаривают досуха. Р-р остатка в петр. эфире хроматографируют на Al_2O_3, получают *транс, транс*-I с примесью IX и *транс, цис*-I. При р-ции 2,5 *г* IX и 2,25 *г* X в 250 *мл* CH_3OH с 60 *г* ацетата Cu в 160 *г* пиридина и 90 *мл* воды и экстракции эфиром с последующей хроматографией получают 700 *мг транс, транс*-I и *транс, цис*-I с примесью $CH_2{=}CH(CH_2)_4(CH{=}CH)_2(C{\equiv}C)_2(CH{=}CH)_2(CH_2)_4CH{=}CH_2$. Повторной хроматографией не удается получить чистый *транс, транс*-I. При р-ции с ангидридом малеиновой к-ты образуется кристаллич. аддукт *транс, транс*-I (XI), т. пл. 147° (из эф.), идентичный аддукту природного I. Проведена р-ция 2 *г* X и 10 *г* пентиненола в 100 *мл* CH_3OH с 60 *г* ацетата Cu в 160 *мл* пиридина и 180 *мл* воды; через 15 мин. добавляют воду и извлекают эфиром; остаток эфирного экстракта обрабатывают $CHCl_3$, отделяют декадииндиендиол, р-р упаривают, остаток хроматографируют на Al_2O_3, получают декатриин-4,6,8-ен-2-ол-1 (XII). Для встряхивания (3 часа) 300 *мг* XII в 50 *мл* эфира с 5 *г* MnO_2 получают декатриин-4,6,8-ен-2-аль-1 (XIII), выход 160 *мг*, т. пл. 96° (из петр. эф.). 153 *г* 1-хлоргексина-5 и 220 *г* NaJ в 500 *мл* ацетона кипятят 20 час., ацетон отгоняют, отделяют соли, остаток кипятят 48 час. со 103 *г* KCN в 210 *мл* воды и 300 *мл* ацетона, водн. слой извлекают эфиром; эфирный р-р соединяют с ацетоновым, р-рители удаляют, получают 1-циангексин-5 (XIV), выход 62,4 *г*, т. кип. 85°/10 *мм*. 62,4 *г* XIV в 300 *мл* CH_3OH и 30 *мл* воды насыщают HCl (0°), нагревают 0,5 часа, разбавляют водой и извлекают эфиром, выход $CH{\equiv}C(CH_2)_4COOCH_3$ (XV) 58 *г*, т. кип. 80°/11 *мм*. При гидрировании 58 *г* XV в 300 *мл* CH_3OH с 25 *г* КЛ получают 44 *г* $CH_2{=}CH(CH_2)_4COOCH_3$ (XVI), т. кип. 70°/11 *мм*. Восстановление 44 *г* XVI 13 *г* $LiAlH_4$ в эфире приводит к гептен-6-олу-1 (XVII), выход 23 *г*, т. кип. 76°/12 *мм*. При р-ции 21 *г* XVII в 100 *мл* эфира + 1 капля пиридина с 7,2 *мл* PBr_3 образуется 1-бромгептен-6 (XVIII), т. кип. 64°/10 *мм*. Проведена р-ция 5 *г* XVIII с р-ром 10 *г* $P(C_6H_5)_3$ в 100 *мл* абс. эфира (100°, 48 час., в запаянной трубке), получают гептен-6-ил-1-трифенилфосфонийбромид (XIX), выход 7 *г*, т. пл. 167°. К продукту р-ции 1,3 *г* XIX в 30 *мл* абс. эфира с C_4H_9Li в эфире добавляют р-р 0,34 *г* XIII в 30 *мл* абс. эфира, кипятят 2 часа; после хроматографии на Al_2O_3 получают: 1) 230 *мг транс, цис*-I, т. пл. —12° и 2) 95 *мг транс, транс*-I, т. пл. 17,5° (оба из петр. эф. при —40°). Приведены УФ-спектры: *транс, цис*-I, III, V, VI, IX, XI, XII, XIII; ИК-спектры: V, VII, IX, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII; кривые ИК- и УФ-спектров: *транс, транс*-I и *транс, цис*-I. Сообщение XXI см. РЖХим, 1958, 36092.

А. Лютенберг

46974. О мускарине. VI. Синтез смеси мускарина и стереоизомеров. Кёгль, Кокс, Салеминк (Über Muscarin VI. Synthese eines Gemisches von Muscarin und Stereoisomeren. Kögl Fritz, Cox Henricus C., Salemink Cornelis A.), Liebigs Ann. Chem., 1957, 608, № 1—3, 81—87 (нем.)

Описан синтез смеси стереоизомерных форм мускарина (I) — хлорметилата (ХМ) 2-метил-3-окси-5-диметиламинометилтетрагидрофурана. α-Ацетил-δ-хлор-γ-валеролактон конденсируют с $(CH_3)_3N$ (1 час, 150°), получают ХМ α-ацетил-δ-диметиламино-γ-валеролактона (II), выделяемый хроматографированием на норите, выход 15%, т. пл. 228° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 138—139° (из сп.). III получен также взаимодействием II с $(CH_3)_2NH$ и метилированием образующегося третичного основания (III, т. кип. 118—121°/0,7 *мм*) посредством CH_3J. Действием SO_2Cl_2 III превращен в ХМ α-ацетил-α-хлор-δ-диметиламино-γ-валеролактона (IV), который при нагревании с 20%-ной HCl (100°, 1 час) отщепляет CO_2 и дает ХМ 3-хлор-5-окси-6-диметиламиногексанона-2 (V); хлораурат, т. пл. 110—111°. Восстановлением ($NaBH_4$) из V получен ХМ 3-хлор-6-диметиламиногександиола-2,5 (VI). При нагревании VI с конц. H_2SO_4 (100°, 5 мин.) образуется ХМ 2-метил-3-хлор-5-диметиламинометилтетрагидрофурана (VII), выход 75%; хлораурат, т. пл. 119—121° (из сп.). Из VI действием CH_3COOAg в CH_3COOH (120°, 7 час.) и последующим нагреванием образовавшегося ацетата с 20%-ной H_2SO_4 (125°, 7 час., затем после отгонки воды 90°, 10 мин.) получена смесь изомеров I; хлораурат, выход 54%, т. пл. 69—72° (из воды). При нагревании V с водн. суспензией $CaCO_3$ (100—105°) до прекращения выделения CO_2 образуется ХМ 3,5-диокси-6-диметиламиногексанона-2 (VIII), который гидрируют над скелетным Ni и получают ХМ 6-диметиламиногексантриола-2, 3,5 (IX); хлораурат, т. пл. 106—108,5° (из воды). При обработке конц. H_2SO_4 из IX образуется смесь изомеров I. При хроматографировании на бумаге значения R_f в смеси бутанол-CH_3COOH-вода (4 : 1 : 5): I 0,37; II 0,30—0,32; III 0,9—1; IV 0,35—0,38; V 0,46—0,48; VI 0,34—0,36; VII 0,57—0,60; в смеси бутанол-спирт-вода (5 : 5 : 2): V 0,62—0,63; VIII 0,37; IX 0,35. Фармакологич. активность смеси изомеров I составляет около трети активности природного алкалоида. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 8197.

С. Давыдова

46975. Церкоспорин. Пигмент *Cercosporina Kikuchii Matsumoto et Tomoyasu.* **I. Выращивание грибка, выделение и очистка пигмента. Куяма, Тамура** (Cercosporin. A pigment of *Cercosporina Kikuchii Matsumoto et Tomoyasu.* I. Cultivation of fungus, isolation and purification of pigment. Kuyama Shimpei, Tamura Teiichi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 21, 5725—5726 (англ.)

Грибок — возбудитель пурпурной пятнистости сои — выращивают на солодовом экстракте с добавлением пептана и глюкозы (25°, 2 недели). Из 190 *г* сухого

мицелия экстракцией эфиром выделено 34 *г* темно-красного пигмента церкоспорина (I) $C_{30}H_{28}O_{10}$, т. пл. 241° (из бзл.-хлф.), $[\alpha]^{20}_{7000}$ +470° (*с* 0,5; хлф.), содержит две CH_3O-группы, несколько фенольных OH-групп, C—CH_3 групп и хиноидный хромофор. При кипячении р-ра I в толуоле (15 мин.), а также при плавлении I изомеризуется в изоцеркоспорин (II), $[\alpha]^{20}_{7000}$ —826°. Эквимолекулярная смесь I и II ($[\alpha]^{20}_{7000}$ —152°) дает смешанные кристаллы и разделяется хроматографией на $CaHPO_4$ из $CHCl_3$ с проявлением $CHCl_3$ + 0,5% CH_3OH. При хроматографии на бумаге (C_6H_6-лед. CH_3COOH-вода, 2 : 1 : 1) R_f I 0,61, II 0,74. Приведены данные ИК- и УФ-спектров I и II. А. Васильев

46976. Церкоспорин. **Пигмент *Cercosporina Kikuchii Matsumoto et Tomoyasu.* II. Физические и химические свойства церкоспорина и его производных.** Куяма, Тамура (Cercosporin. A pigment of *Cercosporina Kikuchii Matsumoto et Tomoyasu.* II. Physical and chemical properties of cercosporin and its derivatives. Kuyama, Shimpei, Tamura Teiichi), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79, № 21**, 5726—5729 (англ.)

Получены производные церкоспорина (I): тетраацетат (II), аморфный, т. пл. 90—95°, $[\alpha]^{20}_{7000}$ + 265° (*с* 2,0; хлф.); лейкоацетат или гексаацетилдигидро-I (восстановительным ацетилированием) $C_{30}H_{24}O_4(OCOCH_3)_6$ (III), т. пл. 203° (из бзл.-эф.-петр. эф.); диметил-I (с $(CH_3)_2SO_4$) $C_{28}H_{20}O_6(OCH_3)_4$ (IV), т. пл. 248° (из водн. CH_3OH): тетраметил-I (с CH_3J + Ag_2O) $C_{28}H_{18}O_6(OCH_3)_6$ (V), т. пл. 204,5° (из водн. CH_3OH); норангидро-I (с конц. H_2SO_4) $C_{28}H_{20}O_8$ (VI), т. пл. 316° (разл.; из хлф.-CH_3OH); диацетат VI $C_{28}H_{18}O_6(OCOCH_3)_2$ (VII), т. пл. 253° (разл.; из хлф.-CH_3OH); лейкоацетат VI или тетраацетилдигидро-VI $C_{28}H_{18}O_4(OCOCH_3)_4$ (VIII), т. пл. 160—165° (из бзл.-CH_3OH). При превращении I в VI в молекуле I исчезают 2 спирт. OH-группы и 2 CH_3O-группы. Диметил-VI $C_{28}H_{18}O_6(OCH_3)_2$ (IX), не плавится при 330° (из хлф.-CH_3OH), получен как метилированием VI с $(CH_3)_2SO_4$, так и действием конц. H_2SO_4 на IV. При восстановительном ацетилировании VI образуется тетраметилдигидро-VI $C_{28}H_{18}O_4(OCH_3)_4$ (X), т. пл. 203° (из бзл.-CH_3OH). Из *изо*-I также получен VI, но изомерии в ряду VI не наблюдается. Синтез IV следует проводить в темноте; при плавлении или при кипячении в толуоле из IV частично образуется его изомер (XI). Судя по спектральным данным, в молекуле I две фенольные OH-группы находятся в *пери*-положении к расположенным в разных ядрах хиноидным карбонилам, образуя 6-членные клещевидные циклы. При окислении I (HNO_3) образуется меллитовая к-та. При хроматографировании на бумаге р-рителями являлись верхние слои систем: A (бзл.-лед. CH_3COOH-вода, 2 : 1 : 1), B (петр. эф.-бзл.-лед. CH_3COOH-вода, 4 : 6 : 5 : 5) и C (петр. эф.-эф.-лед. CH_3COOH-CH_3OH-вода, 10 : 2,5 : 5 : 5 : 5 : 1); приводятся значения R_f и р-ритель: II, 0,32 (C); III, 0,16 (C); IV, 0,35 (A); V, 0,87 (A), 0,57 (C); VI, 0,90 (A), 0,59 (B), VIII, 0,94 (A), 0,73 (B); IX, 0,47 (A); X, 0,97 (A), 0,34 (C); XI, 0,46 (A). Приведены кривые ИК-спектров I и VI, данные ИК-спектров II, III, VI, VII, VIII и УФ-спектров III и VI. А. Васильев

46977. **ζ-Пирромицинон. Брокман, Ленк** (ζ-Pyrromycinon. Brockmann H., Lenk W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13—14, 477—478 (нем.)

Из смеси пирромицинонов (I) наряду с η-I (см. РЖХим, 1958, 39800) выделен красный, кристаллич. ζ-I, $C_{22}H_{20}O_8$, т. пл. 201°, образует кристаллич. тетраацетат (II). При омылении ζ-I разб. щелочью получена красная, кристаллич. ζ-пирромициноновая к-та, т. пл. 190°. Судя по спектрам I, II, продукта восстановительного ацетилирования II и р-ции ζ-I с пироборацетатом ζ-I является 1,4,5-триоксиантрахиноном, содержащим в молекуле группы: —CH_3 (или —C_2H_5), —$COOC_2H_5$ (или —$COOCH_3$) и —$C_4H_7(OH)$; за счет последней группировки при перегонке ζ-I с Zn-пылью образуется производное тетрацена (нафтацена. *Ред.*). Приведены данные УФ- и ИК-спектра ζ-I и ИК-спектра II. Т-ры плавления (в запаянном капилляре) исправлены. А. Лютенберг

46978. **Химия составных частей хмеля. XI. Некоторые наблюдения над изомеризацией гумулона. Говард, Слейтер, Татчелл** (Chemistry of hop constituents. XI. Some observations on the isomerization of humulone. Howard G. A., Slater C. A., Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1957, **63, № 3**, 237—248 (англ.)

Из пива экстракцией эфиром + петр. эфир (РЖХим, 1957, 65073) выделены маслянистые в-ва, обусловливающие горький вкус и бактериостатич. действие: изогумулон A (I), $C_{21}H_{30}O_5$, $[\alpha]D$ +24,6° (CH_3OH); изокогумулон A (II), $C_{20}H_{28}O_5$, $[\alpha]D$ +20,5° (CH_3OH), и изоадгумулон A (III), $C_{21}H_{30}O_5$, $[\alpha]D$ +5,3° (CH_3OH). I—III разделены противоточным распределением между *изо*-C_8H_{18} и фосфатно-цитратным буфером (pH 5,0). I получен также из гумулона (IV) действием $(CH_3)_3COK$ в $(CH_3)_3COH$ на холоду или обработкой кипящим 0,067 н. NaOH. При обработке IV кипящим метанольным р-ром KOH образуется сложная смесь продуктов. Перегонка IV (150—160°/0,2 *мм*) или кипячение IV в толуоле или диоксане приводит к его рацемизации. При кипячении в C_6H_6 с силикагелем или в CH_3OH с 12 н. HCl IV разлагается. Приведены данные УФ-спектров I—III. Сообщение X см. РЖХим, 1957, 74597. Л. Нейман

46979. **Обратимое окисление фталоцианинов. Педерсен** (Reversible oxidation of phthalocyanines. Pedersen C. J.), J. Organ. Chem., 1957, **22, № 2**, 127—132 (англ.)

Фталоцианины (ФЦ) могут обратимо окисляться в неводн. р-рах, образуя в-ва, растворимые в органич. р-рителях. В качестве окислителей применимы органич. перекиси и гидроперекиси (но не H_2O_2), затем Cl_2, Br_2, органич. гипохлориты и N-галогеносоединения. При окислении α-Cu-ФЦ (I) посредством $(C_6H_5COO)_2$ (ПБ) в $CHCl_3$, содержащем 0,57% C_2H_5OH, в р-цию вступило ~68% I и ПБ. После обработки реакционной массы безводн. CH_3OH выделены бензоатметокси-Cu-ФЦ (II) и диметокси-Cu-ФЦ (III). Вероятно, группы C_6H_5COO— и CH_3O— присоединяются к $C_{(5)}$ и $C_{(21)}$ молекулы ФЦ, причем перераспределяются двойные связи и *о*-хиноидный цикл превращается в *о*-фениленовый. Другие металлич. комплексы ФЦ и свободные ФЦ окисляются также, причем α-формы ФЦ вступают в р-цию легче, чем β-формы. Относительная скорость р-ции ФЦ с перекисями: $(2,4\text{-}Cl_2C_6H_3COO)_2 > (2\text{-}ClC_6H_4COO)_2 >$ ПБ $> (C_{11}H_{23}COO)_2 >$ (*трет*-$C_4H_9O)_2$; вместо $CHCl_3$ применимы эфир, ацетон, 2-алкоксиэтанолы. Окислением β-I и Fe-ФЦ посредством Cl_2 в безводн. CH_3OH получены хлорметоксипроизводные, превращаемые действием водн. р-ра Na_2CO_3 в оксиметоксипроизводные. Из α-I и *трет*-C_4H_9OCl в безводн. CH_3OH получено в-во $C_{36}H_{25}ON_8ClCu$ (IV); здесь, вероятно, окислитель присоединяется к периферич. C=N-связи так, что Cl идет к азоту. При восстановлении всех указанных продуктов окисления (посредством аскорбиновой к-ты, $TiCl_3$, HJ, H_2) регенерируются исходные ФЦ, получаемые в α-форме. Окисление цинк-α,β,γ,δ-тетрафенилпорфина (V) посредством ПБ в свободном от тиофена бензоле протекает аналогично, но продукт окисления может быть восстановлен до V лишь в течение первых 3 суток. Приведены кривые и (частично) данные ИК-спектров II, III и IV и УФ-спектров III, IV, V и продукта окисления V (см. также РЖХим, 1956, 64942). Я. Нехлин

46980. Синтез DL-β-дигидроаллокаиновой кислоты. Осуги (Osugi Kunizo), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 2, 216—217 (японск.)

На основании прошлых работ (см. РЖХим, 1958, 25337, 43542) осуществлен синтез DL-β-дигидроаллокаиновой к-ты (I). Этиловый эфир (ЭЭ) 3-карбэтоксиметил-4-циано-4-карбэтокси-5-метилкапроновой к-ты, т. кип. 168°/1 *мм*, $n^{33}D$ 1,4481, омыляют посредством NaOH, получают 3-карбоксиметил-4-циано-4-карбокси-5-метилкапроновую к-ту (II), т. пл. 185° (разл.), декарбоксилирование II дало глутаримид, т. пл. 141°, т. кип. метилового эфира 162°/1 *мм;* этерификация II (этанол, конц. H_2SO_4) дала ЭЭ 3-карбэтоксиметил-4-циан-4-карбокси-5-метилкапроновой к-ты, при перегонке которого в вакууме с порошком Cu получен ЭЭ 3-карбэтоксиметил-4-циан-5-метилкапроновой к-ты, т. кип. 136°/1 *мм*, каталитич. гидрирование его (повышенное давление, скелетный Ni) дало 4-карбэтоксиметил-5-изопропилпиперидон-2, т. пл. 74—75°, хлорирование последнего посредством SO_2Cl_2 в CCl_4 в присутствии P привело к 3,3-дихлор-4-карбэтоксиметил-5-изопропилпиперидону-2, т. пл. 168°, кипячение его с 5%-ным $Ba(OH)_2$ и последующее гидрирование (Pt из PtO_2) полученного продукта дало 2-карбокси-4-изопропил-3-пирролидилуксусную к-ту (III), т. пл. 217° (разл.), R_f 0,57 (CH_3COOH-бутанол-вода). Перегруппировка III нагреванием с водой в запаянной трубке дала α-аллоизомер, т. пл. 213° (разл.), L-эфедриновая соль, т. пл. 212—215° (разл.). Ацетилирование α-алло-III посредством $(CH_3CO)_2O$ (нагревание) дало с одновременной изомеризацией ангидрид I, т. пл. 162°, гидролиз которого привел к I, т. пл. 194°. I получен также непосредственной обработкой III $(CH_3CO)_2O$ и затем водой. Л. Яновская

46981. Синтез DL-α-дигидроаллокаиновой кислоты. Сугава (Sugawa Toshio), Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 3, 332—333 (японск.)

Из этилового эфира (ЭЭ) 4-хлоркротоновой к-ты нагреванием с CuCN при 180—200° получают ЭЭ 4-цианкротоновой к-ты (I), т. кип. 115—120°/12 *мм*. Последний конденсируют с ацетоном в C_6H_6, получают ЭЭ 4-циан-4-изопропилиденкротоновой к-ты, т. кип. 100—110/0,4 *мм*, который при конденсации с малоновым эфиром дает в-во $(CH_3)_2C{=}C(CN)CH_2CH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 150—155°/0,3 *мм*. При гидрировании этого в-ва в CH_3OH над скелетным Ni при повышенном давлении получают ЭЭ 2-кето-3-карбэтокси-5-изопропилпиперидинуксусной-4 к-ты, т. кип. 185—190°/0,3 *мм*. При обработке SO_2Cl_2 в $CHCl_3$ последняя хлорируется, а послученное 3-хлорзамещ. после кипячения с 5%-ным водн. $Ba(OH)_2$ и подкисления разб. H_2SO_4 дает 1-карбокси-4-изопропилпиперидинуксусную-3 к-ту, т. пл. 213° DL-α-дигидроаллокаиновую к-ту) (РЖХим, 1958, 18157). В результате конденсации I с этоксиацетоном получают $C_2H_5OCH_2C(CH_3){=}C(CN)$-$CH{=}CHCOOC_2H_5$, т. кип. 115—118°/0,3 *мм*, которую действием $CH_2(COOC_2H_5)_2$ превращают в в-во $C_2H_5OCH_2C$-$(CH_3){=}C(CN)CH_2CH(COOC_2H_5)CH(COOC_2H_5)_2$, т. кип. 150—155°/0,2 *мм*. Последнее в-во восстанавливают над скелетным Ni, и полученный ЭЭ 2-кето-3-карбокси-5-(1-метил-2-этоксиэтил)-пиперидинилуксусной-4 к-ты, т. кип. 180—190°/0,1 *мм*, после обработки $Ba(OH)_2$ и H_2SO_4 превращается в 2-карбокси-4-(1-метил-2-этоксиэтил)-пирролидинилуксусную-3 к-ту. Эту к-ту этерифицируют CH_3OH, HCl и конденсируют с $ClCOOC_2H_5$, получают метиловый эфир 1-этоксикарбонил-2-метоксикарбонил-4-(1-метил-2-этоксиэтил)-пирролидинуксусной-3 к-ты, т. кип. 165°/0,4 *мм*. Н. Швецов

46982 К. Природные хиноны. Томсон (Naturally occurring quinones. Thomson Ronald Hunter. London, Butterworths Scient. Publs, 1957, vii, 302 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

46983 Д. Синтез циклосерина и его аналогов. Карпейский М. Я. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т органич. химии АН СССР, М., 1958

См. также: Углеводы и родств. соед. 17650Бх. Терпены 47940, 47941. Стероиды 47841; 17801Бх, 17874Бх, 17877Бх. Алкалоиды 18075Бх. Витамины 47839. Антибиотики 47762; 17918Бх, 17919Бх, 17921Бх, 17925Бх. Аминокислоты и белки 17459Бх, 17465Бх, 17859Бх. Др. природн. 18097Бх.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

Рефераты 46984—47673 № 14 25 июля 1958 г.

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 1)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

46984. **Химическая промышленность и электротехника.** Арнст (Chemische Industrie und Elektrotechnik. Arnst Eduard), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 22, 743—744 (нем.)

В 1956 г. расход электроэнергии на нужды хим. пром-сти Западной Германии составил 15 млрд. квт-ч., т. е. $^1/_4$ всей промышленной электроэнергии. Соответственно определяются и высокие затраты в хим. пром-сти на различного рода электротехнич. оборудование (ежегодно ~ 150 млн. немецких марок).

Л. Херсонская

46985. **Исследования на действующем предприятии.** Дейвидсон (The operating plant as a test tube. Davidson J. H.), Chem. in Canada, 1956, 8, № 11, 64 (англ.)

Опыты, производимые по статистическому плану, не требуют прерывания производственных процессов, максимально безопасны, требуют невысоких затрат, дают максим. кол-во данных при миним. числе опытов.

Я. Зельцер

46986. **О планировании капитального строительства в химической промышленности.** Уйгази (K plánovaniu investičnej výstavby v chemickom priemysle. Ujhazy Karol), Plánov. hospod., 1958, № 2, 95—108 (словацк.)

46987. **Оценка проекта. Часть 3.** Столлуэрти (Project estimating. Part 3. Stallworthy E. A.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 393, 569—572 (англ.)

Экономический анализ проектов предприятий хим. пром-сти. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 39836.

Л. Херсонская

46988. **Развитие теории рециркуляционных процессов.** Нагиев М. Ф., Шахтахтинский Т. Н., Карамзин П. В., АзәрбССР элмләр Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 12, 23—35 (рез. азерб.)

См. также РЖХим, 1958, 25346.

46989. **Уровень квалификации работников предприятий министерства химической промышленности ПНР.** Штрауб (Kwalifikacje pracowników zatrudnionych w przedsiębiorstwach podległych Ministerstwu Przemysłu Chemicznego. Straub R.), Przem. chem., 1957, 13, № 12, 681—683 (польск.)

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

46990. **Номограмма для расчетов по данным статистических испытаний.**— (British chemical engineering nomogram. Statistical tests.—), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 2, 96 (англ.)

Приводятся номограммы для сравнительной оценки двух переменных величин и определения разности между их средними значениями по данным большого числа измерений.

В. Коган

46991. **О природе сопротивлений при турбулентном движении.** Стасенко А. И., Сб. статей Всес. заочн. политехн. ин-та, 1957, вып. 19—20, 187—206

Предложена схема турбулентного движения жидкости с допущением существования вихревого слоя у стенки трубы и основного ядра потока. При условии, что сопротивление при турбулентном движении возникает при обтекании отдельного выступа шероховатости, найдено, что для данного типа шероховатости переходная область ограничивается двумя постоянными значениями критерия Рейнольдса, у которых за геометрич. размер принимается высота выступа шероховатости. В результате проведенных исследований получены ур-ния для определения коэф. внешнего трения при турбулентном движении для стальных труб, бывших в употреблении, для новых стальных труб без стыков и новых чугунных труб. Указано, что дальнейшая задача при исследовании турбулентного движения сводится к определению абс. шероховатости для поверхностей труб, применяемых в технике, и получению расчетных ур-ний для определения их коэф. внешнего трения.

С. Крашенинников

46992. **Гидравлические сопротивления трубопроводов из полихлорвинила.** Поланский, Яноуш (Hydraulické odpory potrubí z PVC. Polanský Alois, Janouš Antonín), Pozemní stavby, 1957, 5, № 12, 657—660 (чешск.; рез. русск., нем. англ.)

Гидравлич. сопротивление (ГС) трубопроводов из полихлорвинила имеет приблизительно такую же величину, как и ГС гладких тянутых труб из меди или латуни. По сравнению со стальными трубами они обнаруживают меньшее ГС и менее склонны к засорению.

Е. Стефановский

46993. Вязкость и работа. Старки (Viscosity and action. Starkey T. V.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 12, 448—450 (англ.)

В результате применения принципа максим. работы при рассмотрении движущейся в трубопроводе ньютоновской жидкости (Ж) показано, что произведение всей работы, совершенной при движении Ж по трубопроводу, на время, в течение которого через трубопровод перемещается весь данный объем Ж, для ламинарного потока является наименьшей величиной. Использование этой зависимости приводит к параболич. профилю распределения скоростей ньютоновской Ж для случая ее ламинарного движения в круглой трубе. Применение принципа максим. работы при рассмотрении движения в трубопроводе Ж с аномальной вязкостью показало, что режим движения такой Ж до наступления турбулентности не является строго ламинарным и во многих отношениях напоминает турбулентный режим движения ньютоновской Ж. Этот вывод получен, исходя из представления о том, что кажущаяся вязкость Ж с аномальной вязкостью являются непосредственной мерой уд. работы, приходящейся на единицу объема Ж и затрачиваемой на деформацию элементов, на которые мысленно можно разбить поток движущейся в трубопроводе Ж с аномальной вязкостью. См. также РЖХим, 1956, 21391.

В. Реутский

46994. Движение жидкости через две последовательно установленные диафрагмы. Часть III. Параметры метастабильного и стабильного потоков горячей воды. Киндерман, Уэйлс (Fluid flow through two orifices in series. III-the parameters of metastable and stable flow of hot water. Kinderman W. J., Wales E. W.), Trans. ASME, 1957, **79**, № 1, Sec. 1, 183—189. Discuss. 189—190 (англ.)

Изучались закономерности движения горячей воды в трубопроводе через две последовательно установленные диафрагмы (Д). Начальное давление, под которым вода поступала в первую Д, устанавливалось с таким расчетом, чтобы давление в отверстии Д было несколько ниже упругости насыщ. пара, соответствующей начальной т-ре горячей воды. Было установлено, что при протекании потока горячей воды через первую Д не происходит изменения ее агрегатного состояния; это позволяет использовать первую Д для определения расхода воды. При протекании горячей воды через вторую Д возможны различные случаи в зависимости от соотношения между упругостью насыщ. пара и статич. давлением жидкости в горловине Д. Если упругость насыщ. пара при начальной т-ре воды превышает сумму сил статич. давления в горловине Д и сил поверхностного натяжения воды, то имеет место интенсивное парообразование, завершающееся в конечном итоге превращением пара в непрерывную фазу, а жидкости — в дисперсную. Если же упругость насыщ. пара окажется выше, чем давление жидкости в горловине Д, но ниже суммы сил статич. давления в горловине и сил поверхностного натяжения жидкости, то жидкость будет проходить через Д в перегретом состоянии. Рассмотрена конструкция нового типа конденсатоотводчика с двумя Д, в основу которой положены данные, полученные в результате проведенного исследования. (Часть II. Trans. ASME, 1944, 66, 387—397).

В. Реутский

46995. Значение пористости при фильтровании. Часть 2. Тиллер (The role of porosity in filtration. Part 2. Tiller F. M.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 6, 282—290 (англ.)

Рассмотрены различные эмпирич. ур-ния фильтрования при постоянной скорости. Дано модифицированное ур-ние Козени. Приведены данные о зависимости пористости от сжимающих усилий для осадков каолина, углекислого кальция, талька, карбонила железа, латекса, двуокиси кремния. Выведены ур-ния фильтрования при постоянной скорости в отсутствие предварительно нанесенного слоя вспомогательного в-ва и при наличии такого слоя, справедливые при разности давл. до 7 $кг/см^2$. Отмечено, что при большой скорости фильтрования уд. сопротивление осадка зависит не только от разности давлений, но и от упомянутой скорости; при этом уд. сопротивление осадка уменьшается по мере увеличения скорости фильтрования — это объясняется тем, что при большой скорости фильтрования осадок не успевает уплотняться. Приведены опыты по фильтрованию суспензий частиц каолина в воде с постоянной скоростью; при этом конц-ия суспензии изменялась в пределах 0,002—1%, скорость — в пределах 0,6—3 *м/час*. Указано, что разность давлений при фильтровании на друкк-нуче изменялась в пределах 2—7 $кг/см^2$ таким образом, что скорость фильтрования поддерживалась постоянной. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 42127.

В. Реутский

46996. Исследование фильтрования. Фильтрование с закупориванием пор. Хертьес (Studies in filtration. Blocking filtration. Heertjes P. M.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 4—5, 190—203 (англ.; рез. франц.)

Исследованы малоконцентрированные суспензии сферич. частиц метилметакрилата и полистирола диам. 280—470 μ и частиц пуритина (активированный уголь) неправильной формы размером 0—220 μ в воде и смеси бензола и CCl_4. В качестве фильтрующих перегородок применены никелевые пластинки с регулярно расположенными цилиндрич. порами и нейлоновые ткани с квадратными порами. Найдено, что как для ламинарного, так и для турбулентного потока фильтрование (Ф) с закупориванием пор в случае, когда происходит полное закупоривание поры частицей, может быть охарактеризовано ур-нием $R = R_f\,[OaN/(OaN - g)]^s$, где R — полное сопротивление перегородки с частицами осадка; R_f — сопротивление перегородки; a — вес частицы; N — число пор, приходящееся на 1 $см^2$ поверхности фильтра; g — общий вес твердых частиц, приходящийся на 1 $см^2$ поверхности фильтра, O и S — постоянные. Такая закономерность встречается на практике в первой стадии Ф малоконцентрированных суспензий даже в том случае, если в дальнейшем на фильтровальной перегородке образуется осадок. Отмечено, что характер Ф определяется конц-ией суспензии. При увеличении конц-ии очень разб. суспензий Ф с закупориванием пор постепенно переходит в Ф с образованием осадка. При Ф с закупориванием пор уд. сопротивление осадка, отнесенное к 1 *г* твердых частиц, не является функцией g; при Ф с образованием осадка не является функцией g.

Т. Малиновская

46997. Исследование фильтрования. Первоначальные стадии фильтрования с образованием осадка. Хертьес (Stadies in filtration. The initial stages of the cake filtration. Heertjes P. M.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 6, 269—276 (англ.; рез. франц.)

Исследованы первоначальные стадии процесса фильтрования малоконцентрированных суспензий с образованием осадка. Использованы суспензии частиц пуритина, норита (актив. уголь, содержащий $ZnCl_2$) и окиси алюминия, а также стеклянных шариков в воде; размер твердых частиц суспензии составлял 2—300 μ, а конц-ия суспензий $c = 1.10^{-3} \div 1.10^{-1}$ *г/л*. В качестве фильтровальных перегородок применены киперная фильтровальная ткань и найлоновая ткань с 4000 отверстий на 1 $см^2$. Найдено, что уд. сопротивление тонкого слоя осадка, образующегося в первоначальных стадиях процесса, кроме свойств суспензии и фильтровальной перегородки зависит также от на-

чальной скорости фильтрования и конц-ии суспензии; при этом возрастание величины обоих факторов обусловливает уменьшение уд. сопротивления r тонкого слоя осадка. При постоянной начальной скорости справедливо ур-ние $(r - r_\infty)(r_t - r_\infty)^{-1} = \exp \cdot [-m(c - c_t)(aN)^{-1}]$, где r_t — уд. сопротивление при c_t, когда фильтрование с закупориванием пор переходит в фильтрование с образованием осадка; r_∞ — уд. сопротивление при $c = c_\infty$; a — вес твердой частицы; N — число пор на единице поверхности фильтровальной перегородки; m — коэф. пропорциональности. Т. Малиновская

46998. **Структура и характеристика фильтровальных материалов.** Грейс (Structure and performance of filter media. Grace H. P.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 3, 307—336 (англ.)

Изучено распределение пор по размерам в различных фильтровальных материалах методами проницаемости, пропускания пузырьков газа сквозь поры в жидкость и вдавливания в поры металлич. ртути. Наилучшим признан последний метод, который, кроме данных о распределении пор по размерам, дает сведения о структуре пор. Этот метод основан на определении объемов ртути, заполняющей поры, и соответствующих им давлений, необходимых для преодоления силы поверхностного натяжения при входе ртути в поры определенного размера при допущении, что поры имеют круглое поперечное сечение. Для тканей (полотно, хлопчатобумажная ткань, ткани из нейлона и орлона) найдено, что общий объем пор является суммой объемов пор между нитями и между волокнами в нитях; при этом на долю объема пор между волокнами приходится 30—50% от общего объема пор. Отмечено, что отделка тканей на каландрах уменьшает главным образом объем пор между нитями. Установлено, что для материалов типа фетра распределение пор по размерам отличается более широкими пределами, а для спекшихся или спрессованных порошков — более узкими пределами, чем распределение пор внутри волокон в тканях. Проведено фильтрование малоконцентрированных суспензий с использованием фильтровальных перегородок с изученным распределением пор по размерам. Установлено, что во всех случаях первой стадией процесса является фильтрование с частичным закупориванием пор, которое после достижения определенного соотношения между объемом задержанных в порах твердых частиц и объемом пор фильтровальной перегородки переходит в фильтрование с образованием осадка. Указано, что для начального периода фильтрования с образованием осадка уд. сопротивление последнего может быть в несколько раз больше или меньше истинного значения этой величины; при этом в начальном периоде уд. сопротивление осадка зависит от структуры пор фильтровальной перегородки. На основании полученных данных выведены модифицированные ур-ния фильтрования с частичным закупориванием пор для режимов при постоянной скорости и при постоянной разности давлений, в которых учтены параметры, характеризующие структуру пор фильтровальной перегородки. В. Реутский

46999. **Фильтры, получаемые спеканием металлических порошков. Строение, свойства материалов и возможности применения.** Френ, Хотоп, Штемпель (Filter aus Sintermetallen. Aufbau, Werkstoffeigenschaften und Einsatzmöglichkeiten. Frehn F., Hotop W., Stempel G.), Dechema Monogr., 1956, 28, № 363—391, 137—151. Diskuss., 151—154 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 27896.

47000. **Дальнейшее развитие процессов центрифугирования и фильтрования.** Бендер (Zentrifugieren und Filtern vor neuen Entwicklungen. Bender W.), Chem. Ind., 1957, 9, № 7, 325—326 (нем.)

Кратко рассмотрены наиболее характерные особенности конструкций некоторых новейших типов непрерывно действующих центрифуг и фильтров, экспонировавшихся на выставке оборудования хим. произ-в АХЕМА в Германии. В. Реутский

47001. **Центрифугирование. Части 1, 2.** Бродуэлл (Centrifuging. Parts 1, 2. Broadwell E.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 11, 432—436; № 12, 468—473 (англ.)

Обзор. Библ. 290 назв. В. Реутский

47002. **Номограмма для определения отношения центробежной силы к силе земного тяготения в лабораторных центрифугах.** Лестер (Relative centrifugal force for a laboratory centrifuge. Processing and engineering data. Lester Ronald H.), Chem. Process., 1957, 20, № 5, 240 (англ.)

47003. **Распыление жидкостей в процессах химической технологии. Часть 3. Форсунки, которые используют энергию давления.** Фрейзер, Эйзенклам, Домбровский (Liquid atomisation in chemical engineering. Part 3. Pressure nozzles. Fraser R. P., Eisenklam P., Dombrowski N.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 10, 536—543 (англ.)

Предложена классификация форсунок (Ф). Отмечается, что Ф, которые используют энергию давления, нецелесообразно применять для распыления жидкостей (Ж) с большой вязкостью и суспензий. К. п. д. Ф определяется долей энергии Ж, расходуемой на увеличение поверхности Ж, и составляет обычно < 1%. Большая часть энергии расходуется на увлечение газа частицами Ж. К.п.д. пропорционален величине $(\gamma/\Delta p)^{2/3}\rho^{-1/3}$, где γ и ρ — поверхностное натяжение и плотность Ж; Δp — падение давления в Ф. В качестве величины, характеризующей работу Ф, принимается отношение $FN = Q/\sqrt{\Delta p}$, где Q — расход Ж. Средний диаметр капель пропорционален величине $[FN\gamma/(\Delta p\Theta)]^{1/2}\rho/\rho_a^{1/6}$, где Θ — угол распыления частиц и ρ_a — плотность среды, в которой происходит распыление. Приводятся полученные на основании опытных данных ур-ния для определения среднего диаметра капель, образующихся в Ф различных типов. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 8233. В. Коган

47004. **Уравнение дробления жидкости вращающимися распылителями.** Ластовцев А. М. Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 13, 29—42

На основании анализа размерностей выведено критериальное ур-ние, определяющее процесс диспергирования жидкости вращающимся распылителем: $\pi_1 = c\pi_2^m\pi_3^n$. Здесь π_3 — критерий Рейнольдса для струйки жидкости, выходящей из распылителя, причем $\pi_3 = \delta u \varrho/\mu$, где δ — эквивалентный диаметр струек (пленок) жидкости в *м*, u — скорость жидкости при выходе ее из распылителя в *м/сек*, определяемая из соотношения $u = u_0 + u_1$ (u_0 — окружная скорость распылителя в *м/сек*, u_1 — относительная скорость жидкости в конце канала в момент выхода ее из распылителя в *м/сек*), ρ — плотность жидкости в *кг сек²/м⁴*, μ — вязкость жидкости в *кг сек/м²*; π_2 — критерий, определяемый из соотношения $\pi_2 = \alpha/u\mu$; значение критерия $\pi_1 = du\rho/\mu$, α — поверхностное натяжение жидкости в *кг/м*, d — средний диаметр капель в *м*; c, m и n — постоянные коэф., определяемые экспериментально. Обработка эксперим. данных показала, что функциональная связь между критериями π_1, π_2 и π_3 выражается ур-нием $\bar{d}u\rho/\mu = c[(\alpha/u\mu)\cdot(\delta u\rho/\mu)]^{0,46}$ или $\bar{d} = c(\delta^{0,46}\alpha^{0,46}\mu^{0,08})/(u\rho^{0,54})$. Числовой коэф. c зависит от способа усреднения d; для d_n значение $c = 81,5$, для d_b значение $c = 95$

(d_n — диаметр капель, усредненный по величине их поверхности, и d_b — диаметр капель, усредненный с учетом их веса). Приведенное ур-ние обобщает опыты, проведенные на разнообразных распылителях с направленным движением жидкости при $u = 35 \div 185$ *м/сек* и при широком диапазоне изменения физ.-хим. свойств жидкостей. С. Крашенинников

47005. **Способ определения эффективности мешалки. Магнуссон** (Sätt att mäta onblandningseffektiviteten hos omrörare. Magnusson Karl), Industritidn. Norden, 1957, **85**, № 18, 234—239, 246 (шведск.)

Время перемешивания смесей льняного масла с трихлорэтиленом и льняного масла с касторовым маслом было определено по времени выравнивания т-ры поверхностного и придонного слоев смеси, после нагревания последнего в течение 32 сек. погружным нагревателем. Найдено, что отбойные перегородки увеличивают время перемешивания и потребную мощность. Для кристаллов NaCl установлено, что начиная от определенного числа оборотов мешалки *n*, скорость растворения NaCl в воде нельзя повысить увеличением *n*. К. Герцфельд

47006. **Перемешивание в узком столбе жидкости при барботировании воздуха. Зимес, Вейсс** (Flüssigkeitsdurchmischung in engen Blasensäulen. Siemes W., Weiss W.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 11, 727—732 (нем.; рез. англ., франц.)

Установка для проведения опытов состояла из прозрачной вертикальной трубки с внутренним диам. 42 *мм*; нижнее отверстие ее закрывалось сменной пластиной из пористого керамич. материала, сквозь которую подавался воздух. Высота уровня воды в трубке в спокойном состоянии составляла 1400 *мм*. После начала подачи воздуха в трубку впрыскивалось 0,7—0,9 *см*³ электролита (р-р KCl); контроль за полнотой перемешивания производился по изменению электропроводности во времени. Обработка опытных данных производилась на основе ур-ний диффузии, в которых вместо коэф. диффузии подставлялись коэф. перемешивания. В результате исследования установлено, что в пределах изменения коэф. перемешивания от 1 до 75 *см²/сек* последние зависели как от расхода воздуха, так и от размера пузырьков. Это непостоянство коэф. объясняется тем, что в процессе движения пузырьков вверх происходит их слияние в более крупные. В. Реутский

47007. **Насосы для кислот и водных суспензий. Вирт** (Säure-Pumpen und Schmutzwasser-Pumpen. Wirth W.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 21, 505 (нем.)

Обзор. В. Реутский

47008. **Изучение эффективной теплопроводности слоев насадки. Яги, Кунии** (Studies on effective thermal conductivities in packed beds. Yagi Sakae, Kunii Daizo), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 3, 373—381 (англ.)

Рассмотрена передача тепла в слое насадки при отсутствии потока газа и при пропускании газа. Получено теор. ур-ние эффективной теплопроводности (ЭТ) слоя насадки. $K_e/K_g = K_e^0/K_g + (\alpha\beta)Pe_M$ где K_e — ЭТ слоя насадки при пропускании через нее газа, *ккал/м час град*; K_e° — теплопроводность слоя насадки при отсутствии потока газа, *ккал/м час град*; K_g — теплопроводность газа, *ккал/м час град*; $Pe_M = Pr \cdot Re_M$, $Re_M = D_p \cdot G/\mu$, $D_{\bar{p}}$ — средний диаметр частиц, *м*; G — весовая скорость газа, *кг/м² час*; μ — вязкость газа, *кг/м час*; α — отношение весовой скорости газа в направлении тепло- или массопередачи, приходящейся на единицу поперечного сечения слоя, к той же скорости в пустом аппарате; $\beta = l_p/D_p$, l_p — среднее расстояние между центрами соседних частиц в направлении теплового потока, *м*. Изучена ЭТ слоев насадки (стальные шарики, фарфоровая насадка, цементный клинкер, кольца Рашига) при различных т-рах без пропускания воздуха. Исследование проводилось в аппарате диам. 146 *мм*, по оси которого размещался электронагреватель. Слой насадки высотой 250 *мм* загружался в кольцевой канал между внутренней и наружной трубой. Разность т-р по глубине слоя измерялась термопарами. Установлено, что передача тепла в слое излучением приобретает эффективность при т-рах выше 400°. На величину ЭТ оказывает влияние теплопроводность насадки и диаметр частиц. А. Каган

47009. **Аналитическое определение теплопроводности в слое катализатора с учетом влияния распределения температур. Части I и II. Деяк, Тревисой** (Sull'influenza delle condizioni di contorno nella determinazione analitica della conduttività termica dei letti catalitici. Parts I, II. Dejak Camillo, Trevisoi Carlo), Calore, 1955, **26**, № 6, 269—278; № 8, 363—378 (итал.)

47010. **Механический счетный прибор для решения нестационарных одномерных задач теплопроводности. Хауленд, Трейбант, Хокинс** (A mechanical computing device for the analysis of one-dimensional, transient, heat-conduction problems. Howland W. E., Trabant E. A., Hawkins G. A.), Trans. ASME, 1957, **79**, № 3, 675—679. Discuss., 679—680 (англ.)

Отмечено, что решение задач нестационарной теплопроводности методом конечных разностей графич. путем по способу Шмидта требует много времени. Рассмотрена возможность использования счетного прибора для решения задач нестационарной теплопроводности в многослойных стенках из материалов с различными коэф. теплопроводности и уд. теплоемкостями, а также с учетом изменения физ. свойств в-в от т-ры. Э. Нигия

47011. **Номограмма для определения теплопроводности стенок металлических труб. Бейлисс** (Thermal conductance of tubing. Processing and engineering data. Bayliss J. Bronson), Chem. Process., 1957, **20**, № 5, 236 (англ.)

47012. **Влияние загрязнений на теплопередачу в промышленных аппаратах. Нибергалль** (Der Einfluß der Verschmutzung auf die Wärmeübertragung bei Apparaten der Kältetechnik und Verfahrenstechnik. Niebergall W.), Allgem. Wärmetechnik, 1957, **8**, № 4, 73—86 (нем.)

Приведены значения коэф. теплопроводности и размеры слоев наиболее часто встречающихся видов загрязнений, а также указаны способы устранения последних. Р. Артым

47013. **К теоретическому обоснованию выбора определяющей температуры и эквивалентного диаметра для расчета коэффициента теплоотдачи при турбулентном движении жидкости в трубах. Кудряшев Л. И., Вишневский К. П.,** Сб. научн. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1957, вып. 7, 41—45

Теоретически обосновывается предложение акад. М. А. Михеева (Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1952, № 10) при обработке опытных данных по теплоотдаче при турбулентном течении жидкости в трубе принимать в качестве определяющей т-ры среднюю т-ру жидкости и в качестве определяющего размера эквивалентный диаметр, независимо от того, какая часть периметра трубы участвует в теплообмене. Показано, что выбор определяющих т-ры и размера тесно связан с теорией пограничного слоя и гидродинамич. теорией теплообмена. А. Ровинский

47014. **Методика обработки результатов испытаний калориферов. Ананикян Л. П.,** Водоснабж. и сан. техн., 1957, № 12, 26—33

Приведена критериальная обработка результатов испы-

таний пластинчатых калориферов и предложены ур-ния для расчета теплоотдачи: при нагревании паром $Nu=0,57 \cdot Re^{0,3}$ и при нагревании водой $Nu = 11\ Re_b^{-0,37} \cdot Re^{0,03\ Re_b^{0,27}}$, где $Re = v\gamma d_e/\eta$; $Re_b = w\gamma_b d_1/\eta_b$; $v\gamma$ и $w\gamma_b$ — весовые скорости воздуха в свободном сечении и воды в трубках; $d_э$ и d_1 — эквивалентный диаметр воздушных каналов и внутренний диаметр трубок; η и η_b — вязкости воздуха и воды. Для подсчета гидравлич. сопротивления калорифера по отношению к воздуху рекомендуется ур-ние $Eu = g\,\Delta p / (\gamma v^2) = 0,85$, где Δp — падение давления воздуха и $g = 9,81$ *м / сек*². Все ур-ния применимы в области значений $Re = 1000 \div 5000$ и $Re_b = 2500 \div 9000$. Предложена методика составления номограмм для подбора калориферов с использованием критериальных ур-ний. А. Ровинский

47015. Обработка данных по ядерному кипению на свободной горизонтальной поверхности. Зьюбер (On the correlation of data in nucleate pool boiling from a horizontal surface. Zuber Novak), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 3, S9—S11 (англ.)

Показано, что при ядерном кипении при низком давлении определяющим является движение жидкости, вызываемое образующимися пузырьками; при высоком давлении основную роль играет образование самих пузырьков. В качестве линейного размера, используемого для вычисления критериев подобия, рекомендуется применять радиус пузырьков, а в качестве скорости — радиальную скорость образования пузырьков. Коэф. теплоотдачи определяется из ур-ния: $Nu = 0,0015,\ Re^{0,62},\ Pr^{0,33}$, причем $Re = [\Delta T C \rho_L \sqrt{\pi a} / (L\rho_V)]^2 (\rho_L / \mu)$, где ΔT — разность между начальной т-рой перегретой жидкости и т-рой ее кипения при данном давлении; C — константа в ур-нии Лапласа для поверхностного натяжения; ρ_L и ρ_V — плотности жидкости и пара; a — коэф. температуропроводности; L — скрытая теплота испарения; μ — вязкость. Б. Сумм

47016. К вопросу о теплообмене и аэродинамике фильтрующегося потока. Чететкин А. В., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 452—458

При обобщении большого опытного материала по аэродинамике насадочных колонн установлено, что для определения коэф. трения могут быть рекомендованы следующие ур-ния: при $Re \leqslant 45$ $\xi = 41 / Re$, при $Re > 45$ для всех насадок, кроме кольцевой, $\xi = (35,5 / Re) + (0,82 / Re^{0,8})$, а для кольцевой $\xi = 4 / Re^{0,2}$. Имеющиеся опытные данные по теплообмену фильтрующегося потока (поток, проходящий через насадку) позволили установить, что для насадок, состоящих из металлич. элементов, в области значений $Re = 50 \div 1170$ $Nu_ж = 0,025 \cdot (\lambda_н / \lambda_ж)^{0,15}\ Re_ж^{0,89}$, где $\lambda_ж$ — коэф. теплопроводности газа в *ккал / м час град*, $\lambda_н$ — коэф. теплопроводности элемента насадки в *ккал / м час град*. Для насадок, состоящих из неметаллич. элементов в области значений $Re = 50 \div 2000$ $Nu_ж = 0,123\ Re_ж^{0,83}$. Все физ. константы берутся при средней т-ре газа. Для расчета теплообмена фильтрующегося потока при стационарном режиме в области значений $Re = 40 \div 620$ рекомендуется применять ур-ние Семенова, уменьшая при охлаждении газа полученное значение α в среднем на 20%. При кондуктивном теплообмене фильтрующегося потока для шаровой насадки в пределах значения $Re = 10 \div 3400$ эффективный коэф. теплопроводности газа $\lambda_{эф}$ рекомендуется определять по ур-нию Аэрова. Для значений $Re < 10$ $\lambda_{эф} = A\lambda_ж$, где A — коэф., зависящий от свойств материала насадки. С. Крашенинников

47017. Обобщенное рассмотрение тепловой радиации для серых тел — рассеивающих излучателей и поглотителей. Гебхарт (Unified treatment for thermal radiation transfer processes — gray, diffuse radiators and absorbers. Gebhart B. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № A-34, 14 pp.) (англ.)

Выведены обобщенные ур-ния, описывающие процесс тепловой радиации для серых тел. В. Коган

47018. Теплоносители. Тен (Les fluides calorifères. Thin D.), Inds therm., 1957, 3, № 8—9, 405—424 (франц.)

Описаны физ.-хим. свойства жидкостей, используемых в качестве теплоносителей: фторзамещенные углеводороды, особенно $C_4Cl_2F_6$ и $C_2Cl_4F_2$, т-ра кипения которых при нормальном давлении ниже 100°, а также более высококипящие жидкости — рассолы, глицерин, этиленгликоль, минер. масла, хлорированные дифенилы, тетрагидронафталин, тетраарилсиликаты. З. Хаимский

47019. Дискуссия по статье: Гюнст, Зат, «Исследование теплоизоляционной способности изолирующих материалов».— (Onderzoek naar het verschil tussen het werkelijk isolatievermogen van isolatiematerialen en de in het laboratorium gemeten isolatiewaarde. Gunst E. van, Zaat J. C. A.), Meded. Nederl. verenig. koeltechn., 1956, № 117, 5—7 (голл.)

К РЖХим, 1957, 14158.

47020. Использование высокотемпературных газовых струй в некоторых производственных процессах. Хенвуд (High temperature gaseous jets as applied to some manufacturing processes. Henwood James B.), Gas J., 1957, 291, № 4915, 656—663 (англ.)

Рассмотрено использование высокотемпературных газовых струй при огневом нагревании (форсунки и радиальные горелки), получении мелкодисперсных твердых частиц (распылением расплавленного материала), нагревании жидкостей с одновременным перемешиванием (с помощью погружных горелок), поверхностной закалке, шлифовке стекла. В связи с перспективами более широкого использования газовых струй с высокими т-рами отмечена недостаточная разработанность высокотемпературной аэродинамики. В. Реутский

47021. Измерение холодопроизводительности. Вассонь (Essais de production frigorifique. Vassogne G.), Rev. prat. froid, 1957, 12, № 140, 39—40 (франц.)

47022. Теплопроводность жидких холодильных агентов. Малхотра (Thermal conductivity of liquid refrigerants. Malhotra B. R.), Mod. Refrig., 1957, 60, № 717, 497—502 (англ.)

Определена теплопроводность λ воды и фреона-11 по методу нагретого диска при т-рах ниже 15°; тепло от диска передавалось расположенному под ним толстому слою жидкости. Для воды при 14° $\lambda = 0,527$ *ккал/м час град*, для фреона-11 при —3° $\lambda = 0,111$ *ккал/м час град*. Точность определенных λ соответственно составляет 6 и 13%. Р. Артым

47023. Полупромышленный выпарной аппарат из графита. Ефимов М. Г., Ашмарин Н. В., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 13, 133—144

Описана конструкция выпарного аппарата с выносным кипятильником из пропитанного графита для концентрирования р-ра хлористого алюминия (I); поверхность нагревания образовывалась 18 графитовыми трубками длиной 1500 *мм* и составляла ~3 *м*². В графич. форме приведены данные эксперим. определения коэф. теплоотдачи при кипении дистил. воды и 5% р-ра I. Проверка на хим. стойкость показала, что после двухнедельного воздействия 20% р-ра I при т-ре 19° во взятой пробе графита I не был обнаружен; в пробе I не было обнаружено графита. А. Ровинский

47024. Применение теплового насоса для выпаривания при низкой температуре. Монцини, Микели, Серини (Nuova applicazione della pompa di calore per la concentrazione a bassa temperatura. Monzini Andrea, Micheli Mario, Serini Giuseppe), Freddo, 1957, **11**, № 5, 1—6 (итал.)

Описан принцип действия теплового насоса и его применение в пищевой и фармацевтич. пром-сти.

Е. Стефановский

47025. Новый путь анализа и моделирования диффузионных процессов. Кафаров В. В., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 668—670

Отмечена необоснованность пленочной теории диффузионных процессов, невозможность получения на ее основе обобщенных ур-ний для расчета аппаратуры и объяснения явлений массообмена в условиях развитой турбулентности на свободных поверхностях. Изложены основные принципы трактовки процессов диффузии на свободных поверхностях и указано, что критериальная зависимость вида $\mathrm{Nu} = A \cdot \mathrm{Re}_{г}^{m} \cdot \mathrm{Re}_{ж}^{m_1} \cdot \mathrm{Pr}_{г}^{n} \cdot \mathrm{Pr}_{ж}^{n_1}$ (где $\mathrm{Re}_{г}$, $\mathrm{Re}_{ж}$, $\mathrm{Pr}_{г}$, $\mathrm{Pr}_{ж}$ — критерии Re и Pr для газа и жидкости) справедлива только в усл виях существования фиксированной границы раздела или поверхности фазового контакта. В условиях развитой свободной турбулентности, независимо от индивидуальных диффузионных свойств систем, справедливы соотношения: $\mathrm{Pe}_{т} = wl / E_{д} = \mathrm{const}$; $\mathrm{Pr}_{т} = E_{р} / E_{д} = \mathrm{const}$; $\mathrm{Nu} \approx (D + E_{д}) / D \to \infty$; $(w\tau / h) = \mathrm{const}$, где $\mathrm{Pe}_{т}$ и $\mathrm{Pr}_{т}$ — критерии Пекле и Прандтля для турбулентного обмена; w — линейная скорость потока; l — определяющий линейный размер; $E_{р}$, $E_{д}$ — коэф. турбулентного обмена энергии и массы; D — коэф. мол. диффузии; h — длина контактной зоны; τ — продолжительность процесса. Критерием интенсивности образования поверхности фазового контакта является гидродинамич. к. п. д. аппарата. Моделирование диффузионных процессов и аппаратуры возможно только в режиме развитой свободной турбулентности

Ю. Петровский

47026. Аналогия процессов передачи тепла, массы и количества движения при пульсирующем течении среды внутри трубы. Сироцука, Хонда, Сима (Shirotsuka T., Honda N., Shima Y.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 10, 638—644 (японск.; рез. англ.)

По данным эксперим. исследования процессов передачи массы и тепла, а также гидравлич. потерь при пульсирующем течении среды в трубе получены безразмерные ур-ния: для передачи массы $[(J_{p} - J_{S}) / J_{S}]_{D} = 8{,}2 \cdot 10^{-4} (a \cdot f / u)^{1,1} \cdot (afD / \nu)^{1,5} \cdot (D/a)^{1,3}$; для передачи тепла $[(J_{p} - J_{S}) / J_{S}]_{н} = 8{,}4 \cdot 10^{-6} \cdot (af / u)^{1,2} (afD / \nu)^{1,9} (D / a)^{2,0}$; для передачи кол-ва движения $[(F_{p} - F_{S}) / F_{S}] = 2{,}5 \cdot 10^{3} \cdot (af / u)^{1,6} (afD / \nu)^{-0,6} \cdot (D / a)^{0,5}$, где J_{p} и J_{S} — коэф. переноса при пульсации и стабильном течении; F_{p} и F_{S} — коэф. трения при пульсации и стабильном течении; a — линейная амплитуда пульсации, *м* / цикл; f — частота пульсации, цикл / час; u — скорость при стабильном течении, *м / час*; D — диаметр трубы, *м*; ν — кинематич. вязкость среды, *м*^{2} / *час*. Предположено, что эффект пульсации на процессы тепло- и массопередачи проявляется в периодич. разрушении пограничной пленки среды у поверхности трубы.

А. Ровинский

47027. Теория многокомпонентной ректификации. III. Анализ работы сложной отгонной колонны и метод расчета фракционирующего абсорбера газоразделяющих установок. Багатуров С. А., Азәрб. сәнае инст. әсәрләри, Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1957, вып. 19, 226—255 (рез. азерб.)

Проанализированы условия работы отгонной колонны, в которой осуществляется ректификация многокомпонентной смеси, и предложен метод ее расчета, основанный на представлении о равновесной ступени контакта, допущении о постоянстве относительной летучести компонентов смеси и неизменности мол. потоков флегмы и паров по всей высоте колонны. При расчете используется понятие парового числа $S = G/R$, где G — мол. поток пара и R — мол. поток нижнего продукта; приводится методика определения миним. значения $S_{мин}$ и выбора рабочего значения S. Во многих установках для разделения нефтяных газов используется комбинированный аппарат, объединяющий отгонную колонну и абсорбер — так называемый фракционирующий абсорбер (ФА). Приведен пример расчета ФА, работающего под давл. 12 *ата*, в который вводится насыщ. абсорбент, содержащий 11 компонентов; свежим абсорбентом является бензиновая фракция, летучие свойства которой определялись по *н*-гептану. В графич. форме представлено изменение конц-ии компонентов по тарелкам ФА. Части I и II см. РЖХим, 1957, 62696.

Ю. Петровский

47028. Определение оптимальных размеров колонн с колпачковыми тарелками. Пастонези, Аванци (Concetti economici sul dimensionamento delle colonne di frazionamento. Pastonesi Giuseppe, Avanzi Mario), Chímica e industria, 1957, **39**, № 11, 897—902 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приведен обзор методов расчета размеров колонн с колпачковыми тарелками и указаны границы их применимости. Рассмотрен способ расчета, основанный на определении миним. стоимости колонны, которая выражается в виде суммы стоимостей тарелок, корпуса и изоляции; каждый из этих факторов выражается в зависимости от скорости пара. Описан способ расчета, позволяющий определить скорость пара, обеспечивающую наименьшие эксплуатационные затраты. Приведены рекомендации по определению производительности колонны и расстояния между тарелками. В. Коган

47029. Изучение свободного стекания жидкости по насадке цилиндрической колонны. II. Цигла, Шмидт (Studie o chování kapaliny při volném stékání výplní válcové věže. II. Cihla Zdeněk, Schmidt Oskar), Chem. listy, 1957, **51**, № 6, 1005—1013 (чешск.)

Выведены зависимости для определения кол-ва жидкости, протекающей через различные зоны горизонтального сечения насадочной коллоны. Эти зависимости вычислены для разбрызгивателей следующих типов: кругового, точечного центрального и дискового. Размеры отдельных типов разбрызгивателей рассматриваются с точки зрения равномерности достигаемого орошения; для кругового разбрызгивателя вычислен его оптимальный радиус. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 4885.

М. Ryba

47030. Исследование ректификации в колоннах с гладким вращающимся ротором. Португальцев И. Г., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 231—257

Исследована ректификация бинарных смесей метанол-вода, этанол-вода, четыреххлористый углерод-дихлорэтан, четыреххлористый углерод-бензол, бензол-дихлорэтан (разность т-р кипения 35—3,5°, относительная летучесть 5,70—1,05) в вертикальной колонне внутренним диам. 146,2 *мм* и высотой 1260 *мм* с вращающимся гладким сменным ротором длиной $l = 1000$ *мм*. Применялись три ротора диам. 144, 143 и 142 *мм* (ширина рабочей щели составляла соответственно 1,1; 1,6 и 2,1 *мм*), скорость вращения которых равнялась 765, 1620 и 2073 об/мин (окружная скорость $\omega = 5{,}75$; 12,1 и 15,5 *м/сек*). Все опыты проводились только с отбором дистиллята при флегмовом числе

3—15. Скорость паров в рабочей щели равнялась $w = 0,36 \div 1,98$ *м/сек*; $Re = 280 \div 1120$; $Pr = 0,47 \div 0,82$. Дополнительно проведены гидродинамич. исследования при противотоке воды и воздуха. Опытные данные с точностью до ±7% отображаются эмпирич. ур-нием: $Ki = 0,44 \cdot 10^{-6} \cdot Re^{1,68} (\omega/w)^{0,84} \cdot \sigma^{0,105} (Pr)^{-1,05} \cdot (d_э / l)^{-0,5}$ где $Ki = K \cdot d_э/D$; K — коэф. массопередачи; $d_э$ — эквивалентный диаметр канала; D — коэф. мол. диффузии; σ — коэф. избытка флегмы. Коэф. внешнего трения λ выражается соотношением: $\lambda = A/Re$, где A — константа, значения которой приводятся в зависимости от скорости вращения, плотности орошения и геометрич. размеров аппарата. Гидравлич. сопротивление колонны, отнесенное к единице переноса массы, составляет 1,5—5 *мм* вод. ст. Ю. Петровский

47031. **Расчет ситчатых тарелок. Эдулджи** (Design of sieve-type distillation plates. Eduljee H. E.), Brit. Chem. Engng, 1958, 3, № 1, 14—17 (англ.)

Приведены основные соотношения для расчета ситчатых тарелок (СТ), позволяющие установить миним. скорость паров в колонне, оптимальную высоту слоя пены, величину уноса жидкости, сопротивление и к. п. д. СТ. В промышленных условиях наиболее целесообразно применять СТ с отверстиями диам. 3; 4,5 и 6 *мм* при шаге 10; 14,5 и 19 *мм*. Желательно расположение сливной перегородки по хорде, длина которой составляет 0,75 диаметра. Приведен пример расчета СТ для колонны, в которой ректифицируется смесь этилового спирта и воды. Ю. Петровский

47032. **Промышленное применение провальных тарелок. Берг** (Commercial application of turbogrid trays. Berg G. J., van den), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 6, 409—412 (англ.)

Во многих случаях замена колпачковых тарелок (КТ) провальными (ПТ) приводит к существенному улучшению работы разделительных колонн. Так, замена 30 КТ таким же числом ПТ в колонне диам. 1240 *мм* для стабилизации газолина позволила увеличить производительность с 570 до 950 *т* в сутки; при этом к. п. д. ПТ составил 45%. Замена 78 КТ на 84 ПТ в колонне для извлечения изобутана увеличила производительность ее с 350 до 1000 *т* в сутки при неизменной степени извлечения изобутана (95%). Все чаще ПТ используются в вакуумных дистилляционных колоннах для предотвращения уноса дистиллята: ПТ удерживают 85—95% жидкости, увлекаемой парами, и обеспечивают дополнительное разделение. Известны случаи применения ПТ для этой цели в колоннах диаметром до 7,2 *м*; потеря напора не превышает 3 *мм* рт. ст. ПТ успешно применяются в тех случаях, когда жидкость содержит механич. примеси, недопустимые в КТ. При использовании ПТ в качестве теплообменных элементов достигаются высокие значения коэф. теплопередачи: 250—500 *ккал/м² час град* в вакуумных колоннах при давл. 0,056 *ата*, 3000—4000 *ккал/м² час град* при давл. 0,28 *ата*. Простота конструкции позволяет изготавливать ПТ из самых разнообразных материалов — металлов и сплавов, пластмасс, стекла.

Ю. Петровский

47033. **Массообмен в тонких пленках жидкости. Конобеев Б. И., Малюсов В. А., Жаворонков Н. М.**, Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4, 671—674

Исследована абсорбция CO_2 водой в вертикальных трубках диам. 10,5 и 17 *мм* при скоростях газа $W = 11,6 \div 39$ *м/сек* в условиях восходящего течения жидкости (прямоток снизу) и нисходящего течения (прямоток сверху). Измерены длины волн λ, возникающих в пленке жидкости, и показано, что λ может быть вычислена по ур-нию $\lambda = (2\pi/\bar{u}) \{\sigma y_0 / \rho (z - 1) \cdot (z - p)]\}^{0,5}$, где $\bar{u}$ — средняя скорость жидкости; y_0 и ρ — средняя толщина и плотность пленки жидкости; z — отношение фазовой скорости волны к $\bar{u}$; σ — поверхностное натяжение пленки; p — коэф., учитывающий распределение скоростей по толщине пленки; для прямолинейного распределения $p = 0,7$. Измерена также амплитуда волнового профиля α и найдено, что она изменяется от 0,86 до 0,48 для восходящего прямотока и не зависит от W при нисходящем течении, оставаясь равной 0,46; в обоих случаях α не зависит также от скорости жидкости. Данные по массообмену в обоих режимах течения удовлетворительно описываются одной зависимостью, если принять, что коэф. массопередачи пропорционален α^2 при любых фиксированных значениях λ. Предложено ур-ние для вычисления коэф. абсорбции CO_2 водой в условиях прямоточного движения фаз $K_ж = 1,52 \cdot 10^{-3}\ \alpha/\lambda^{1,21}$. А. Ровинский

47034. **Абсорбция углекислоты водой под давлением в барботажной колонне. Хоутон, Мак-Лейн, Ритчи** (Absorption of carbon dioxide in water under pressure using a gas-bubble column. Houghton G., McLean A. M., Ritchie P. D.), Chem. Engng Sci., 1957, 7, № 1—2, 26—39 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована абсорбция CO_2 из смесей с N_2 водой под давлением при барботаже в колонне (К) диам. 75 *мм*. Смесь, содержавшая 80—90% CO_2, вводилась в К через распределитель, выполненный в виде пористого металлич. диска; использованы пять распределителей с сильно различающейся пористостью. Опытные данные охватывают следующие значения основных переменных: линейная скорость воды, отнесенная ко всему сечению К, $U_L = 0,016 \div 0,06$ *м/сек*; линейная скорость газа на входе, отнесенная ко всему сечению К; $U_G = 0,012 \div 0,045$ *м/сек*; высота газо-жидкостного слоя $h = 0,12 \div 1,65$ *м*; парц. давление CO_2 в смеси $p = 2,5 \div 14$ *ат*; т-ра $t = 10 \div 30°$. К. п. д. абсорбера E, представляющий степень насыщения воды CO_2 по сравнению с равновесной конц-ией, соответствующей содержанию CO_2 в поступающей смеси, определяется эмпирич. ур-нием: $E = 1,48 \cdot U_G^{0,61} \cdot U^{-0,48} \cdot h^{-0,33} \cdot t^{0,1} \cdot p^{-0,33}$. Установлено существование трех различных зон в газо-жидкостном слое: 1) в пределах 40 *мм* от плоскости распределителя газа происходит резкое уменьшение конц-ии CO_2; 2) в пределах следующих 250—300 *мм* конц-ия CO_2 изменяется слабо; 3) в той области, где происходит сепарация газа и поступление жидкости, конц-ия CO_2 резко падает. Применительно к абсорбции сравнительно мало растворимых газов, когда определяющее сопротивление переносу сосредоточено на стороне жидкости (напр., при абсорбции CO_2 водой), барботажная К эффективнее насадочной. Это объясняется благоприятными условиями для быстрого обновления контактной поверхности при движении пузырьков газа в барботажной К. В широком диапазоне нагрузок интенсивность К не зависит от числа, размера и размещения отверстий в распределителе газа. Ю. Петровский

47035. **Динамика хемосорбции в барботажных колоннах. Фальковский В. Б., Мельников Ю. И., Ветрова А. В.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1760—1763

Исследовано влияние размеров барботажных колонн и скорости газа на степень поглощения олефинов в процессах алкилирования жидкого бензола этиленом (I) и пропиленом (II) в присутствии 5 вес. % безводн. хлористого алюминия при 80°, при полимеризации чистого изобутилена (III) и изобутилена, разб. метаном барботирующих через слой 87% серной к-ты при 100°. Изучалась также динамика поглощения кислорода из воздуха при барботаже через слой жидкого *н*-масляного альдегида в присутствии 0,1 вес. % ацетата марганца при 13° (IV). Опыты проводились в безнасадочных стеклянных цилиндрич. колонах диам. 20—50 *мм* с высотой барботажного слоя $H = 30 \div 480$ *мм*. Показано,

что скорость необратимых процессов хемосорбции может быть описана ур-нием $H / S = w_H / k$, где $S = \ln(y_H / y_k)$, $w_H = V_H / \rho$, y_H и y_k — конц-ии поглощаемого компонента на входе и выходе из барботажного слоя; V_H — начальная объемная скорость, ρ — полное сечение колонны и k — объемный коэф. хемосорбции. H / S представляет собой высоту, эквивалентную реакторной единице, т. е. высоту слоя, в котором конц-ия реагирующего газа уменьшается в $l = 2{,}71$ раза. Найдены следующие значения H / S: для процесса I $H / S = 200 \div 490$ *мм* при $V_H = 43 \div 480$ *см³ / см² мин*; для II $H / S = 20 \div 40$ *мм* при $V_H = 23 \div 240$ *см³ / см² мин*; для III $H / S = 80 \div 110$ *мм* при $V_H = 50 \div 240$ *см³ / см²/мин*, причем разбавление изобутилена метаном существенно не меняет значения H / S; для процесса IV $H / S = 700 \div 1000$ *мм* при $V_H = 140 \div 340$ *см³см² мин*, причем скорость поглощения кислорода не зависит от конц-ии масляной к-ты и альдегида в реакционной смеси. А. Ровинский

47036. Работа пульсационной экстракционной насадочной колонны. Сироцука, Хонда, Ясуно (Shirotsuka T., Honda N., Yasuno T.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 10, 645—651 (японск.; рез. англ.)

Исследована работа пульсационной колонны диам. 55 *мм* с насадкой из керамич. колец размером 10 *мм* (доля свободного сечения 0,74) на системах: этиловый эфир — уранилнитрат — вода (I), бензол — уксусная к-та — вода (II). Для системы I: высота слоя насадки 75 *см*, расход сплошной фазы $V_c = 38$ *м³/м² час*, дисперсной фазы $V_d = 1 \div 10$ *м³/м² час*, частота пульсаций 100—200 цикл/мин., амплитуда пульсаций 0,3—4 *мм*. Для системы II: высота слоя насадки 25, 75 и 95 *см*, $V_c = 8 \div 18$ *м³/м² час*; $V_d = 0{,}5$—10 *м³/м² час*, частота и амплитуда пульсаций — те же, что и для системы I. Приведены значения коэф. массопередачи, умноженного на уд. поверхность контакта $K_E \cdot a$, и значения высоты единицы переноса HTU. Для системы I без пульсаций значения HTU 4,3—1,6 *м*, с пульсациями 0,02—1,9 *м*. Для системы II на колоннах высотой 25, 75 и 95 *см* без пульсации значения HTU соответственно 0,7—1,1 *м*, 2,2—5,1 *м*; 3,6 *м* и с пульсациями 0,3—0,8 *м*, 1,5—2,8 *м*; 1,6—3,7 *м*. Установлено, что пульсации оказывают на поверхность контакта бо́льшее влияние, чем на общий коэф. массопередачи. К. Сакодынский

47037. Периодическая экстракция в псевдоожиженной системе жидкость — жидкость. Ова, Като (Owa Munehide, Kato Yasuo), Яманаси дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Fac. Engng Yamanashi Univ., 1957, № 8, 37—41 (японск.; рез. англ.)

Исследована массопередача при экстракции фенола из водн. р-ра бензолом в псевдоожиженном слое высотой ~400 *мм*. Опыты проводили в стеклянной трубке диам. 90 *мм* при т-ре 13°; в нижней части трубки находились два слоя сетки, между которыми помещался слой песка. Снизу в трубку подавался воздух с кажущейся скоростью $U = 0{,}1 \div 1{,}7$ *см/сек*. Общий объем жидкости составлял 300—1800 *см³*. Отношение объема бензольной фазы V_B к объему водн. фазы V_A изменялось от 0,084 до 2,6. Изменяя отношение V_B / V_A, U и общий объем жидкости, измеряли степень приближения к равновесному состоянию в зависимости от времени проведения опыта. Установлено, что U значительно увеличивает скорость экстракции.

К. Сакодынский

47038. Изучение периодически действующего вакуум-кристаллизатора. Накадзима, Осима (Nakajima M., Oshima T.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 10, 652—659 (японск.; рез. англ.)

На водн. р-рах Na_2CO_3 и Na_2SO_4 изучен процесс кристаллизации в периодически действующем кристаллизаторе, работающем под вакуумом. Для определения коэф. теплоотдачи от р-ров к стенке предлагается ур-ние: $h = 266\, E(\lambda/\mu)(Pr)^{0,5}(Re)^{0,1}$, где h — коэф. теплоотдачи в *ккал/м² час град*, E — скорость испарения в *кг/м² час*, λ — теплопроводность в *ккал/м час град*, μ — вязкость в *кг/м час*, $Pr = C_p\mu/\lambda$, C_p — теплоемкость в *ккал/кг град*, $Re = \varrho N L^2/\mu$, ϱ — плотность среды в *кг/м³*, L — длина крыльчатки в *м*, N — число оборотов крыльчатки в 1 час. Приводится упрощенное ур-ние для определения времени, необходимого для охлаждения р-ра до определенной т-ры. С. Крашенинников

47039. Исследование гидродинамики и массопередачи процесса растворения соли во взвешенном слое. Вертешев М. С., Комаровский А. А., Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 44/58, 18—42

Исследована гидродинамика и массопередача при растворении (Р) хорошо растворимых материалов в условиях неустановившегося процесса и при высоких степенях Р. В результате опытов, проделанных при отсутствии Р твердой фазы, получено ур-ние расширения взвешенного слоя $Re = 1{,}15\psi\,(Ar \cdot V_{св}^5)^{0,5}$, где $Re = v_ф d_э/\nu$, $v_ф$ — скорость жидкости; $d_э$ — характерный размер твердых частиц, равный диаметру равновеликого шара; ν — кинематич. вязкость жидкости; Ar — критерий Архимеда; $V_{св}$ — свободный объем слоя; ψ — коэф. формы зерен; ур-ние справедливо при $70 < Ar\, V_{св}^{0,5} < 170\,000$ и $4 < Re < 480$. В условиях Р характеристики взвешенного слоя изменяются в зависимости от степени Р: $K = (G_1 - G_2)/ G_1$, где G_1 и G_2 — кол-во соли в слое в начале и конце процесса Р. Результаты опытов с массопередачей при Р оли описываются ур-нием $Nu' = 0{,}31 \cdot Pr_1^{0,33} \cdot Re^{0,86}\, V_{св}^{-1}$, где диффузионный критерий Нуссельта $Nu' = \beta \cdot d_э / D$; β — коэф. массопередачи, *м / сек*, D — коэф. диффузии, *м² / сек*; диффузионный критерий Прандтля $Pr_1 = \nu / D$; ур-ние справедливо при $5 < Re < 300$. Проделан расчетный анализ условий Р в производственной аппаратуре, и показано, что максим. производительность достигается при Р в плотном слое ($V_{св} \cong 0{,}535$).

А. Ровинский

47040. О применении тепла газов в сушильной технике. Цербе, Монштадт (Über die Gaswärme-Anwendung in der Trockentechnik. Cerbe Günter, Monstadt Heinz), Gaswärme, 1957, 6, № 9, 298—306 (нем.)

Описаны опытные установки для исследования процесса сушки в потоке воздуха и при лучистом теплообмене с использованием тепла газов. Испытание установок проводилось на хорошо изученных материалах (асбестовый шнур, керамич. масса) с большой начальной влажностью (от 15% у керамич. массы до 130% у асбеста). Приведены результаты исследования процесса сушки материалов в обеих установках. Кратко излагаются основы теории сушки. Н. Кондуков

47041. Влияние различных факторов на процесс сушки при распылении. Баккем, Моултон (Factors affecting spray drying. Buckham J. A., Moulton R. W.), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 3, 126—133 (англ.)

Описана опытная установка для сушки при распылении водн. р-ров сульфата аммония, состоящая из вертикальной цилиндрич. противоточной сушилки и системы осадительных камер и циклонов. Приведены результаты опытов по изучению влияния размеров капель выпариваемого р-ра, распределения этих капель по размерам, т-ры газа в зоне сушки и конц-ии сульфата аммония в р-ре. В. Жужиков

47042. Упрощенный метод расчета температур в кристаллизаторной коробке с противоточными трубками,

изолированными на разную длину. Сидоров И. П., Андреичев П. П., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 7, 224—230

Приведен упрощенный метод расчета изменения т-р реакционной смеси в катализаторной коробке, охлаждаемой газами, протекающими противотоком смеси в трубках без изоляции или с изоляцией их на разную длину. Показано, что изоляцией трубок на разную длину можно осуществить оптимальный режим в катализаторной коробке. А. Ровинский

47043. **Применение третьей теории для определения постоянной процесса измельчения. Бонд** (Comminution exposure constant by the third theory. Bond Fred C.), Mining Engng, 1957, 9, № 12, 1372—1376 (англ.)

Исходя из третьей теории измельчения (И), предполагающей, что уд. расход энергии при И обратно пропорционален квадратному корню из размера частиц после И, а также из экспоненциального закона распределения размеров частиц после И, построены графики, позволяющие находить следующие величины: 1) относительное время И Er, определяемое ур-нием $Er = X_2/w$, где X_2 — расход энергии на 1 *т* сырья, $w = Wt/Wi$ (Wt — работа, затраченная на получение 1 *т* продукта И, Wi — работа, необходимая для получения 1 *т* продукта И, 80% кол-ва которого имеют размер частиц < 100 μ); 2) постоянную времени измельчения, определяемую ур-нием: $K = w^{1,2}/X_2$. Приведены эксперим. значения K, полученные для дробилок различного типа при измельчении руды. Б. Сумм

47044. **Математическое исследование внутренней динамики шаровой мельницы на основе теории вероятности. Роз** (A mathematical analysis of the internal dynamics of the ball mill on the basis of probability theory. Rose H. E.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1957, 35, № 2, 87—97 (англ.)

Выдвинута гипотеза о том, что работа шаровой мельницы в целом определяется вероятностью попадания частиц (Ч) измельчаемого материала в рабочую зону (РЗ) между шарами (Ш), а также вероятностью дробления Ч, попавших в РЗ. Предполагается, что число Ш и Ч достаточно велико, и процесс измельчения можно рассматривать как статистический. Максим. кол-во Ч, одновременно находящихся в РЗ (N_m), определяется ур-нием: $N_m = 4{,}5(D/d)^{0,5}$, где D — диаметр Ш, d — диаметр Ч. Вероятность попадания Ч в РЗ зависит от относительного кол-ва материала, засыпанного в мельницу, и определяется из ур-ния: $y = 1 - e^{-ku}$, где k — константа, u — отношение суммы объемов всех Ч и пустот между ними к объему между Ш. Вероятность истирания Ч, находящихся в РЗ, зависит от соотношения поверхностных твердостей Ч и Ш. Исходя из этих положений, выведены ур-ния скорости истирания, скорости износа Ш и зависимости тонины помола от кол-ва загруженного материала. Эксперим. проверка производилась на мельнице диам. 17,5 *см*, длиной 3,5 *см*, загруженной Ш диам. 5 *мм* и порошком, диаметр Ч которого равен 0,1 *мм*. Измельчение производилось в течение 10 мин. Мельница погружалась в калориметр, заполненный водой. Работа, затрачиваемая на истирание, определялась как разность между работой крутящего момента на валу мельницы и работой трения, определявшейся по нагреванию воды в калориметре. Крутящий момент измерялся с точностью ±0,2%, а т-ра с помощью приборов, имевших чуствительность 0,0005°. Эксперим. данные оказались в хорошем соответствии с теоретическими, полученными на основе выведенных ур-ний. Результаты работы подтверждают справедливость основной гипотезы и позволяют сделать следующие выводы. 1. Износ Ш является функцией кол-ва измельчаемого материала, при этом износ становится максимальным, когда пространство между Ш заполнено примерно на 10%. 2. Износ Ш зависит также от кол-ва Ч, которые запрессовываются в поверхность Ш в процессе дробления. При этом основное значение имеет соотношение поверхностной твердости Ш и Ч. В ряде случаев Ш из мягкого материала могут изнашиваться меньше, чем из твердого. Этот вывод подтверждается также практическими данными по эксплуатации вибрационных мельниц. 3. Скорость измельчения зависит от кол-ва материала между Ш и становится максимальной, когда это пространство заполнено целиком. 4. Степень измельчения твердых материалов в каждый данный момент времени быстро возрастает, если кол-во порошка между Ш уменьшается, и при коэф. заполнения объема между Ш, равным 0,1, становится максимальной. Для мягких материалов максимум достигается при заполнении на 50%. 5. Закон измельчения Риттенгера неприменим для шаровых мельниц. Б. Сумм

47045. **Новый метод определения мгновенных количеств твердого зернистого или пылевидного материала в потоке воздуха при его пневматической транспортировке. Барт, Нагель, Ваверен** (Neues Verfahren zur Bestimmung der augenblicklich geförderten Gutmengen im Luftstrom bei pneumatischer Förderung. Barth W., Nagel R., Waveren K. van), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 9, 599—602 (нем.; рез. англ., франц.)

Метод основан на использовании измерительного устройства (ИУ), представляющего собой трубу с переменным сечением. Труба состоит из двух участков: 1-й (по ходу движения пылевоздушной смеси) участок имеет цилиндрич. форму, 2-й — конич. (расширяющийся конус). Для расчета используются величины падений давления, измеренные на цилиндрич. и конич. участках ИУ. Вывод расчетных ур-ний основан на предположении, что все частицы пылевоздушной смеси имеют одинаковую форму и размеры и что величиной силы трения частиц о стенки ИУ можно пренебречь по сравнению с инерционными силами. Намечены аналитич. и графич. пути учета отклонения реальных систем от системы, положенной в основу расчетных ур-ний. В. Реутский

47046. **Бетонные резервуары. Павловский** (Zbiorniki betonowe. Pawłowski Henryk), Wiadom. naft., 1957, 3, № 11, 15—18 (польск.)

47047. **Исправление к статье. Брён, Буше «Исследование воздухоструйного ультразвукового генератора»** (Erratum.—), Génie chim., 1957, 77, № 2, suppl., 56 (франц.)

К РЖХим, 1958, 1544.

47048 К. **Центробежные и осевые насосы. Теория, расчет, применение. Изд. 2-е. Степанов** (Centrifugal and axial flow pumps: theory, design, and application. 2nd ed. Stepanoff Alexey Joakim. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, vii, 462 pp., ill., 96 sh.) (англ.)

47049 К. **Основы теплопередачи. Изд. 3-е. Джейкоб, Хокинс** (Elements of heat transfer. 3rd ed. Jakob Max. Hawkins George Andrew. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, xxv, 317 pp, ill., 54 sh.) (англ.)

47050 П. **Метод разделения неоднородных смесей. Кюрт** (Verfahren zur Entmischung von Stoffgemischen. Kürth Rudolf). Пат. ФРГ 963236, 2.05.57

Предложены метод и аппарат для разделения суспензий, колл. р-ров и пылевоздушных смесей. Метод состоит в том, что к подлежащей разделению системе, находящейся в электрич. поле конденсатора и подвергающейся относительному перемещению перпенди-

кулярно к его силовым линиям, добавляют различные посторонние металлич. материалы (железную пыль, стружку, проволоку и другие подходящие материалы). Добавляемые металлич. частицы, попадая в электрич. поле конденсатора, делают его неоднородным, концентрируя на себе большую часть электрич. силовых линий, вследствие чего компоненты разделяемой смеси, обладающие большей электропроводностью, сталкиваясь с передвигающимися вместе с силовыми линиями металлич. частицами, попадают в связанные с ними зоны поля с повышенной напряженностью и захватываются ими. Предложенный метод может быть, в частности, использован для отделения частиц глины из отмучиваемых глиняных суспензий. В отличие от применяемых для аналогичных целей электроосмотич. и электрофоретич. методов данный метод позволяет значительно снизить уд. затраты энергии.
В. Реутский

47051 П. Метод изготовления металлических фильтрующих перегородок с большой проницаемостью (Verfahren zur Herstellung von metallischen Filtern großer Durchlässigkeit) [Spojené ocelárny, národní podnik]. Швейц. пат. 312165, 29.02.56

Метод характеризуется тем, что для изготовления фильтрующей перегородки из металлич. шарообразных частиц (ШЧ) спеканием используется вспомогательный материал (наполнитель), который перед спеканием перемешивается с металлич. частицами, а в процессе спекания подвергается одновременно разложению и восстановлению, в результате чего в слое ШЧ образуются поры. В качестве наполнителей предложено использовать порошки солей различных металлов и прежде всего того металла, из которого изготовлены ШЧ. Восстановление окислов металлов, образующихся в процессе разложения солей, производится любым подходящим восстановителем. В отличие от применявшихся до настоящего времени наполнителей, удалявшихся из фильтрующего слоя путем сублимации или растворения, предложенный тип наполнителя в процессе своего разложения и восстановления не только образует необходимые для фильтрования поры, но и связывает между собой ШЧ. Рекомендуемое весовое соотношение наполнителя и ШЧ составляет 3—25%.
В. Реутский

47052 П. Смесители (Mixing-machines) [Baker Perkins, Ltd]. Англ. пат. 714404, 25.08.54

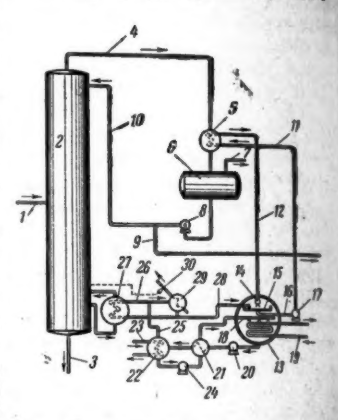
Предложена конструкция смесителя для трудно смешивающихся материалов (вязкие пасты). Смеситель состоит из корытообразного корпуса *1*, снабженного рубашкой *2* для нагревания или охлаждения смешиваемых материалов, двух горизонтальных валов *3* и *4* и насаженных на эти валы лопастей *5* с прорезанными в них прямоугольными окнами *6*. На каждом из валов лопасти расположены в три ряда вплотную друг к другу. В каждом ряду на валу *3* расположено две, а на валу *4* — три лопасти, причем положение лопастей в крайних рядах валов *3* и *4* симметрично, а лопасти среднего ряда сдвинуты по отношению к лопастям крайнего ряда у вала *3* на 90, а у вала *4* — на 30°. Направление винтовых поверхностей лопастей, расположенных в крайних рядах, таково, что при вращении *3* и *4* навстречу друг другу материал передвигается лопастями к центру корыта. Скорость вращения вала *3* в 2,5 раза выше скорости вращения вала *4*. Выгрузка смешанного материала осуществляется опрокидыванием *1*. В отличие от применявшихся до настоящего времени смесителей предложенная конструкция характеризуется более высокой эффективностью смешивания и меньшим расходом потребляемой энергии.
В. Реутский

47053 П. Способ аккумулирования тепла. Бауэр, Аман (Verfahren zur Aufspeicherung von Wärme und Wiederabgabe so gespeicherter Wärme. Bauer Willi, Amann Karl) [Ges. für elektrische Anlagen A.-G.]. Пат. ФРГ 965149, 6.06.57

Для аккумулирования тепла предложено применять сплав 79% Zn и 21% Al, при нагревании которого до 470° используется его скрытая теплота плавления 750 *ккал/л.*
В. Жужиков

47054 П. Процесс и аппарат для разделения жидких смесей. Эрвин (Process and apparatus for separating fluid mixtures. Irvine Robert L.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2769309, 6.11.56

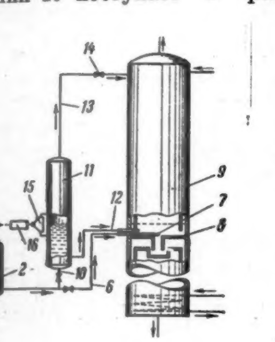
Описывается технологич. схема ректификационной установки, отличающаяся устройством для охлаждения воды (В), позволяющим осуществлять ректификацию (Р) при пониженном давлении. Исходная смесь по линии *1* вводится в колонну *2*, где происходит ее Р с получением нижнего продукта, отбираемого по линии *3*, и парообразного дистиллята, который по линии *4* поступает в конденсатор *5*, где сжижается, и стекает в сборник *6*. Несконденсировавшаяся часть дистиллята выводится из *6* по линии *7*, а жидкость поступает в насос *8*: часть ее выводится по линии *9* в качестве продукта, а остальное кол-во по линии *10* поступает на орошение *2*. Холодная В поступает по линии *11* в *5*, где нагревается, после чего по линии 12 направляется в испаритель *13*, куда вводится через разбрызгивающее устройство *14*; в *13* поддерживается вакуум, вследствие чего происходит интенсивное испарение В, сопровождающееся ее охлаждением. Холодная В попадает в сборник *15*, откуда по линии *16* направляется в насос *17*, подающий ее по *11* в *5*. Для поддержания вакуума в *13* через распределитель *18* вводится водн. р-р LiBr, который поглощает пары В; теплота абсорбции воспринимается В, протекающей в змеевике *19*. Конц-ия р-ра LiBr в В уменьшается, что требует его регенерации путем удаления поглощенной В; с этой целью разб. р-р насосом *20* через теплообменник *21* подается в регенератор *22*, нагреваемый паром, который поступает в змеевик *23*. При кипении р-ра в *23* происходит испарение В и концентрирование р-ра, который насосом *24* через *21* возвращается в *13*. Пар, полученный в *22*, по линиям *25* и *26* поступает в змеевик рибойлера *27*, где конденсируется, поддерживая кипение жидкости и создавая поток пара в *2*; конденсат по линии *28* поступает в *15*. Дополнительный конденсатор *29* служит для автоматич. регулирования режима работы *2*: при повышении давления в *2* вентиль *30* увеличивает поступление В в *29*, что приводит к уменьшению кол-ва пара, поступающего в *27*; при понижении давления в *2* уменьшается поступление В в *29* и увеличивается поступление пара в *27*. Описанная система позволяет осуществлять Р в *2* при более низком давлении вследствие использования в *5* холодной В при таком же расходе греющего



пара, как и при непосредственном нагревании им рибойлера. При разделении смеси (в об.%): *н*-C_3H_8 1; *изо*-C_4H_{10} 22; *н*-C_4H_{10} 76; *изо*-C_5H_{12} 1 использован греющий пар с т-рой 110°; т-ра В в *5* равна 10°, что позволило осуществить Р под давл. 2,8 *ата* при флегмовом числе $R = 9$. По обычной схеме при т-ре охлаждающей В, равной 24°, то же разделение возможно под давл. 8 *ата* и при $R = 12$. Ю. Петровский

47055 П. Процесс фракционирования и аппарат для его осуществления. Шоб (Fractionation process and apparatus. Shobe Henry E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2767133, 16.10.56

Описывается система регулирования т-ры исходной смеси, поступающей в ректификационную колонну, обеспечивающая заданное состояние при возможных колебаниях состава. Исходная смесь по линии *1* поступает в нагреватель *2*, в который по линии *3* через автоматич. регулирующий вентиль *4* вводится греющий пар; образующийся конденсат отводится по линии *5*. Нагретая смесь по выходе из *2* распределяется по двум направлениям: основной поток по линии *6* вводится через распределительное устройство *7* на тарелку *8* ректификационной колонны *9*; часть смеси по линии *10* поступает в регулирующий бачок *11*, а оттуда по линии *12* — в *9*. Верхняя часть *11* соединена линией *13* через дроссельное устройство *14* (вентиль или диафрагма) с *9* в сечении, лежащем выше *8*. Внутри *11* помещено устройство, фиксирующее уровень жидкости в *11* и передающее показания при помощи механизма *15* регулятору *16*, воздействующему на *4*. В начале работы *11* заполнен жидкостью и *4* полностью открыт, пропуская большое кол-во греющего пара в *2*, что приводит к интенсивному нагреванию смеси, частично поступающей в *11*. При этом в *11* возрастает давление паров над жидкостью (соответственно повышению т-ры), что вызывает понижение ее уровня до заданного значения, определяемого *15*, после чего срабатывает *16*, прикрывающий *4* и уменьшающий поступление пара в *2*. При понижении уровня ниже заданного значения процесс происходит в обратной последовательности. Разность уровней жидкости в *11* и на *8* определяет степень нагревания поступающей смеси и может быть установлена соответствующей настройкой *15*, после чего эта разность будет поддерживаться неизменной указанным способом, независимо от колебаний в составе исходной смеси. Описанная система может быть применена при ректификации смеси углеводородов, содержащих 4—8 атомов углерода в молекуле. Ю. П.



47056 П. Тарелка для контактирования пара и жидкости. Хибшман, Трексел (Vapor-liquid contacting apparatus. Hibshman Henry J., Trexel James J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2772081, 27.11.56

Для увеличения производительности ректификационных колонн предлагается создавать на тарелках (Т) движение пара, совпадающее с направлением движения жидкости к сливной перегородке, что уменьшает кол-во жидкости на Т. Для этого на Т устанавливаются изогнутые перегородки, обусловливающие изменение направления движения пара, поступающего снизу через отверстия таким образом, что он содействует движению жидкости к сливной перегородке. Возможно также применение колпачков, открытых в сторону движения жидкости. Установлено, что осуществление предлагаемого метода в отношении колонны диам. 3 *м* привело к увеличению ее производительности на 41%. Ю. Петровский

47057 П. Выделение ионов. Симпсон, Бауман Ion exclusion. Simpson Donald W., Bauman William C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2771193, 20.11.56

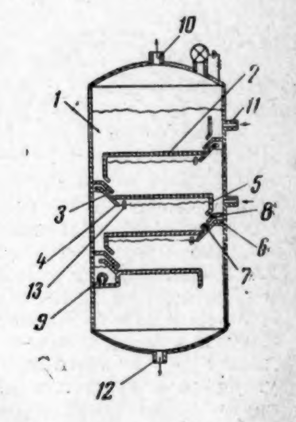
Предложен метод разделения в-в с разной степенью ионизации в р-ре, отличающийся тем, что р-р приводится в контакт со слоем гранулированной ионообменной смолы, содержащей ион, общий с ионом более ионизированного в-ва А; в-во с меньшей степенью ионизации В в бóльшей степени адсорбируется на смоле, чем А. Процесс может осуществляться непрерывно: исходный р-р поступает в середину колонны (К), в нижнюю часть К подается вода, используемая для промывки, а в верхнюю часть — ионообменная смола. Смола в кол-ве, равном подаваемому, непрерывно отводится из нижней части К. Р-р, обогащенный А, выводится из К сверху, а р-р, обогащенный В — из сечения К, находящегося между вводами исходного р-ра и воды. Описано выделение NaCl и NH_4Cl из водн. р-ров этиленгликоля или глицерина. В. Коган

47058 П. Усовершенствование экстракционных колонн. Шампо (Perfectionnements apportés aux colonnes d'extraction. Champeau André-Albert-Jean). Франц. пат. 1127088, 7.12.56

Предложена колонна для экстракции из р-ров, состоящая из цилиндрич. кожуха, внутри которого на распорной стойке установлен электромагнитный вибратор (В), заключенный в непроницаемый кожух. С В соединены 2 стержня, на которые перпендикулярно к оси колонны насажены 2 перфорированных диска (один диск над В, другой под В). В одной колонне устанавливают несколько В. Тяжелая и легкая фазы движутся противотоком. Применение В увеличивает относительную скорость фаз, улучшая условия массопередачи. К. Сакодынский

47059 П. Аппарат для контактирования жидкостей. Покорный, Фармер (Liquid-liquid contacting apparatus. Pokorny Oldrich S., Farmer Michael H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2777758, 15.01.57

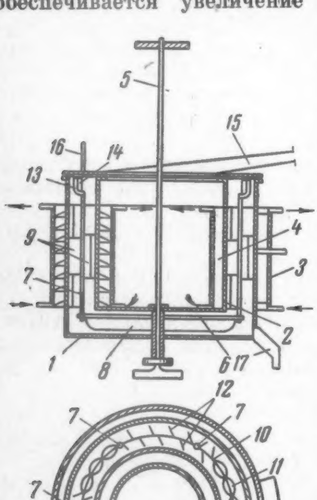
Предложена конструкция аппарата для контактирования двух ограниченно смешивающихся жидкостей с разными уд. весами, обеспечивающая эффективный контакт и хорошие условия сепарации фаз. Аппарат представляет собой вертикальный цилиндрич. сосуд *1*, внутри которого находится ряд герметично прикрепленных к *1* горизонтальных тарелок *2*, разделяющих рабочие зоны. С двух взаимно противоположных сторон *2* не доходят до стенок *1*, образуя с последними отверстия, имеющие форму сегментов. С одной стороны *2* снабжается наклоненной под углом 30—60° перегородкой *3* с верхним концом, отогнутым горизонтально, и нижним концом *4*, опущенным ниже *2* на 75—150 *мм*. С другой стороны *2* имеет вертикальную перегородку *5*, нижний конец которой *6* отогнут под тем же углом, что



и 3. Между 6 и 3 нижележащей тарелки 2, параллельно им, установлена перегородка 7, имеющая нижний перфорированный конец и верхнюю часть 8, отогнутую горизонтально. Легкая жидкость, образующая дисперсную фазу, подается через 9 и отводится через 10. Тяжелая жидкость, образующая сплошную фазу, подается через 11 и отводится через 12. В пространстве между 2 происходит сепарация, и легкая фаза скапливается в пространстве под 2, откуда с помощью 4 направляется между 1 и 3, где образует гидравлич. затвор. Во избежание эмульгирования фаз при движении легкой жидкости под 4 установлены отражательные перегородки 13. Далее легкая фаза движется между 3 и 7 и затем в виде капель вытекает через отверстия в 7. Вытекающие со значительной скоростью капли легкой фазы встречаются с движущимся вниз между 6 и 7 потоком тяжелой фазы, благодаря чему обеспечивается их тесный контакт. Во избежание образования воздушных пробок в 8 делается отверстие диам. 3—6 *мм*. Рекомендуется устанавливать 2 на расстояние 500—600 *мм* друг от друга.
В. Коган

47060 П. Способ и устройство для непрерывного концентрирования растворов путем вымораживания растворителей и разделения жидкой и твердой фаз. Шнейдер (Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Konzentration von Lösungen durch Gefrieren eines Lösungsmittels und Trennung des flüssigen vom erstarrten Anteil. Schneider Carlos). Пат. ФРГ 1000013, 13.06.57

Для уменьшения кол-ва жидкости, удержанной кристаллами при вымораживании, предложена конструкция аппарата (А) непрерывного действия, в котором обеспечивается увеличение размера кристаллов за счет движения твердой фазы и р-ра по спирали. Рабочее пространство А образовано наружным 1 и внутренним 2 цилиндрич. сосудами с плоскими днищами. Вертикальные стенки 1 и 2 снабжены охлаждающими рубашками 3 и 4. Внутри А на валу 5 установлена мешалка 6, на которой укреплены вертикальные стойки 7. Для уменьшения объема жидкости в А 6 снабжена вытеснителем 8. На 7 устанавливаются скребки 9, плотно прилегающие к охлаждаемым поверхностям. Между 7 устанавливаются перегородки 10 из тонкого металла, которые имеют чередующиеся участки, изогнутые по спирали 11, и участки, снабженные отогнутыми во взаимно противоположных направлениях лопастями 12. Твердая фаза, перемещающаяся с помощью 11 и 12, отводится из верхней части А установленным на 7 кольцом 13 с ребрами 14, захватывающими твердую фазу и направляющими ее в шнек 15. Последний подает ее в устройство для отделения жидкости, увлеченной кристаллами. Исходный р-р подается по трубе 16. Маточный р-р отводится из нижней части А через штуцер 17.
В. Коган



47061 П. Аппарат для электрохимической обработки газов с помощью тлеющего электрического разряда (Apparatus for the electrochemical transformation of gaseous material by treatment with electrical glow discharges) [Olin Industries, Inc.]. Англ. пат. 735688, 24.08.55

Реактор для каталитич. обработки газов при одновременном воздействии электрич. разряда представляет собой камеру из Ag, Cu, Fe или Pt, в которой размещены электроды и перегородки в виде лент из газопроницаемого неэлектропроводного материала, способствующего созданию разряда между электродами. Газ протекает через камеру в направлении, перпендикулярном этим перегородкам. На перегородки наносятся соответствующие катализаторы процесса. Реактор может быть применен для получения ацетилена или окиси этилена.
А. Ровинский

47062 П. Регулятор расхода. Панкрац (Flow controller. Pankratz Howard J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2718339, 20.09.55

Предложено устройство для регулирования расхода мелкоизмельченного сыпучего материала, перемещающегося по трубопроводу. Последний соединяется с коллектором, в котором установлен поворачивающийся цилиндр с профилированным вырезом в боковой поверхности. Кол-во материала, поступающего в коллектор, определяется углом поворота цилиндра.
Б. Сушин

См. также: Очистка газов от S-соединений 48021, 48022. Фильтрование бумажной массы 49018. Холодильники для газа 47323. Изоляция для холодильных установок 48735. Абсорбция окислов азота 47324, 47325. Сушка 47517.

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

47063. Автоматизация в химической промышленности и родственных ей отраслях. Надь (Automatizálás a vegyi — és rokoniparokban. Nagy Iván), Mérés és automatika, 1955, 3, № 8—9, 259—267 (венг.)

47064. Оснащенность наших новых заводов приборами и автоматикой. Надь (Új uzemeink müszerezettsége és automatizálása. Nagy Iván), Magyar kémik. lapja, 1955, 10, № 11, 341—344 (венг.)

47065. Каскадное регулирование. Зиглер (Sistemas de control en cascada. Ziegler J. G.), Ingeniería e ind., 1957, 27, № 279, 96—103 (исп.)

Рассматриваются схемы каскадного регулирования различных процессов и их преимущества перед одноступенчатым регулированием.
Е. Стефановский

47066. Контрольные диаграммы в многостадийных периодических процессах. Бингем (Control charts in multi-stage batch processes. Bingham R. S., Jr), Industr. Quality Control, 1957, 13, № 12, 21—26 (англ.)

Некоторые положения статистич. контроля. Несколько примеров применения статистич. методов к анализу периодич. хим. процессов. Библ. 20 назв.
Б. Вольтер

47067. Применение вычислительных машин в химической промышленности. Вильямс, Джонсон, Роз (Computations in the field of engineering chemistry. Williams Theodore J., Johnson E. Curtis, Rose Arthur), J. Assoc. Comput. Machinery, 1957, 4, № 4, 393—419 (англ.)

Обзор применений вычислительных машин для конструирования аппаратуры, исследования деятельности предприятий, линейного программирования, автоматич. регулирования и других целей. Приводятся со-

образжения о дальнейшем применении вычислительных машин в хим. пром-сти. Библ. 53 назв.

Б. Вольтер

47068. **Аналог или цифровая вычислительная машина для регулирования промышленных процессов?** Стаут (Analog or digital computer for process control? Stout T. M.), IRE Trans. Automat. Control, 1957, № 3, 3—7 (англ.)

Некоторые соображения о перспективах применения вычислительных машин для целей регулирования промышленных процессов. Обзор характеристик вычислительных машин. Приводятся некоторые возможные варианты осуществления систем регулирования с применением вычислительных машин (регулирование хим. реактора). Краткое сообщение о существующих системах регулирования с применением вычислительных машин в энергетике, хим. и нефтяной пром-сти. Делается вывод, что цифровые вычислительные машины найдут широкое применение в системах, требующих сложных вычислений или регистрации большого кол-ва параметров. Аналоги более применимы для осуществления простых схем регулирования.

Б. Вольтер

47069. **Измерители уровня с использованием γ-лучей в химической промышленности.** **Джонс** (The role of gamma-ray level detection systems in chemical plant instrumentation. Jones E. W.), J. Brit. Instn Radio Engrs, 1957, 17, № 9, 473—479 (англ.)

Рассматриваются способы измерения уровня жидкости и сыпучих материалов в сосудах с помощью γ-излучений. Приводится таблица зависимости необходимой силы источника (Co^{60} и Cs^{137}) от расстояния между детектором и излучателем и от толщины стенок (для стали), а также таблица перевода толщин других материалов в толщину стали. Описывается применение уровнемера для измерения уровня жидкого стекла в питающих каналах стекольных машин с использованием Co^{60}.

Л. Рубинштейн

47070. **О методах измерения давления пара I, II.** Ито, Синку когё, Vacuum Engng, 1957, 4, № 8, 227—234; № 10, 321—333 (японск.)

47071. **Работа водосчетчиков и уход за ними.** Казале (Esercizio e manutenzione dei contatori d'acqua. Casale F.), Ingegneria sanit., 1957, 5, № 1, 5—10 (итал.)

Изложены причины, влияющие на изменение характеристик водосчетчиков (ВС). Рекомендуется проверять все ВС на величину порога чувствительности (ПЧ) и находить для каждого ВС по крайней мере несколько точек на кривой допустимых погрешностей (ДП), а для 2% составлять полную кривую. С точки зрения экономичности ВС выведено ур-ние, выражающее зависимость ДП (e) от стоимости замены ВС, ремонта и калибровки (S), промежутка (в годах) между заменой одного счетчика другим (T), среднего дохода от воды на *м³/год* (R) и среднего годового потребления (c): $e = S/TRc$. Из графика видно, что экономичность снижается по мере увеличения ДП, а погрешность увеличивается со временем; для данного ВС точка пересечения кривых указывает экономически целесообразный срок службы ВС. Зависимость погрешности от времени выражается равенством $e = KT^2$, где K — постоянный коэф. Автор делает вывод, что небольшие ВС следует заменять через 5 лет, средние и большие через 2 года, причем сроки уменьшаются, если вода содержит песок, окислители и т. д.

Н. Соловьева

47072. **К вопросу об измерении расхода суспензий содового производства с помощью дроссельных органов.** **Романец А. С.**, Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 226—243

Отмечается, что измерение расхода суспензий (С) можно производить по перепаду давления методом сужения струи с помощью диафрагм и сопел с закругленными кромками со стороны потока и подвергнутых цементации для придания твердости. Рассмотрена методика измерения расхода двухфазной жидкости по перепаду давления и вопросы гидравлики двухфазной жидкости. Представлена схема эксперим. установки для определения коэф. расхода сужающих устройств, в качестве которых применялись нормальные диафрагмы, сопла, диафрагмы с закругленными кромками, и зависимости коэф. расхода от обобщенного критерия Рейнольдса для испытуемых С (бикарбонатной С и известкового молока). Предложенный метод возможен только при соблюдении постоянства уд. веса, т-ры и конц-ии С и непрерывности подачи С. Приведены графики зависимости перепада давления от расхода С и зависимости коэф. расхода дроссельных органов от обобщенного критерия Рейнольдса.

Г. Людмирская

47073. **Аспирационные пирометры.** **Ривьер, Ирбен, Киссель** (Les pyromètres à aspiration. Rivière M., Urbain G., Kissel R.), Chaleur et ind., 1957, 38, № 389, 318—324 (франц.)

Приведен ряд теоретич. соображений по расчету истинной т-ры по показаниям аспирационного пирометра, а также соответствующие диаграммы. Описаны различные конструкции аспирационных пирометров, выпускаемых английскими и французскими фирмами.

З. Хаимский

47074. **Электронный регулятор температуры.**— (Régulateur de température électronique.—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 244, 755, 757, 759 (франц.)

Краткое описание двухпозиционного регулятора.

В. Алекперов

47075. **Опыт автоматизации измерения температур в контрольных отопительных каналах коксовых печей.** **Амстиславский Д. М., Ковалевский С. Е., Зотов В. А.**, Кокс и химия, 1958, № 1, 35—39

В коксовом цехе Ждановского коксохим. з-да проведены опыты по применению стационарных регистрирующих пирометров для измерения т-р в контрольных отопительных каналах. Согласно приведенной схеме, радиационный пирометр вставляется в охлаждающий чехол, состоящий из железного корпуса, который окружен вверху полой камерой для подачи воды, а внизу другой камерой для подачи воздуха. Циркулирующая вода охлаждает радиационный пирометр, а воздух предохраняет оптич. устройство от загрязнения. Чехол закрыт сверху крышкой. В летних условиях т-ра в чехле не превышает 40°. Пирометр соединен с регистрирующим прибором, установленным в кантовочном помещении. Приводится описание устройства для защиты прибора от продуктов горения, а также результаты автоматич. измерения т-р на коксовых печах в контрольных отопительных каналах обогревательных простенков.

М. Людмирский

47076. **Регулирование температуры в производстве антибиотиков.**— (Temperature control in antibiotics production.—), Process Control and Automat., 1957, 4, № 8, 303—305 (англ.)

Кратко описана технология произ-ва пенициллина и стрептомицина на з-де фирмы Glaxo Labs (Англия). Для автоматич. регулирования т-ры применяются 3-позиционные регуляторы.

И. Шенброт

47077. **Исследование работы адиабатического калориметра с автоматическим регулированием.** **Алегр** (Etude du fonctionnement d'un calorimètre adiabatique à régulation automatique. Alègre René), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 499, 113—118 (франц.)

Рассматривается работа адиабатич. калориметра с автоматич. регулированием при определении теплоты гидратации цемента. З. Хаимский

47078. **Анализатор влажности высушенных агрессивных газов. Грушовский** (Analyzátor vlhkosti sušených agresívnych plynov. Hrušovský M.), Chem. průmysl, 1957, 7, № 8, 418—419 (словацк.)

Действие прибора основано на принципе измерения электропроводности гигроскопич. жидкостей, которыми пропитывается стеклянная ткань. При пропускании газа отмечается изменение ее электропроводности. Точность измерения ± 0,2—0,5%, продолжительность одного измерения составляет несколько часов. Е. Стефановский

47079. **Сигнализатор появления гипохлорита в едком натре. Капишинский** (Signalizátor chlorňanu v lúhu sodnom. Kapišinský Zeno), Chem. průmysl, 1957, 7, № 9, 485—487 (чешск.; рез. русск., англ.)

Для контроля способности р-ров NaOH поглощать Cl_2 из циркулирующих газов разработан прибор, сигнализирующий определенную величину окислительного потенциала р-ров, который пропорционален конц-ии ионов ClO^-. Н. Туркевич

47080. **Спектральный анализ в промышленной химии. Томсон** (La spectrophotométrie en chimie industrielle. Thompson H. W.), Chim. analyt., 1957, 39, № 12, 445—448 (франц.)

Обзорная статья о возможностях применения спектрального ИК-анализа в промышленной химии (определение мол. структуры, качеств. и колич. анализ смесей и непрерывный аналитич. контроль произ-ва). М. Сканави

47081. **Автоматизация анализа газов по инфракрасным спектрам. Харц** (Gas analysis by infra-red aids process automation. Hartz Nelson W.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 10, 47, 50, 54 (англ.)

Обзорная статья по использованию автоматич. газоанализаторов в заводских условиях. Кратко описаны 2 типа ИК-газоанализаторов с селективным и неселективным приемниками. И. Демиденкова

47082. **Применение специальной аппаратуры для экспресс-анализов добытых руд по γ-излучению. Посик Л. Н., Тененбаум И. М.,** Атомн. энергия, 1957, 3, № 7, 28—35

Для оперативного учета кол-ва и качества добытых руд и товарной продукции в различных емкостях, а также для выделения обогащенной ураном отбитой горной массы, закладочного материала и отвальной породы широко применяются установки типа РКС (радиометр контрольный стационарный). Дается характеристика этих установок, описываются горногеологич. условия их применения и те задачи, которые могут быть решены с их помощью. Установки РКС-2 дают возможность не только оперативно определять активность руд и породы в отдельных емкостях, но и осуществлять полную автоматизацию трудоемких работ с отбитой горнорудной массой. Из резюме авторов

47083. **Электронный прибор для обнаружения утечки вещества в подземных магистралях. Мак-Лауд** (Electronic transistorized detectors for finding underground leaks. MacLeod George M.), Municip. Utilities Mag., 1957, 95, № 9, 34, 60 (англ.)

При вытекании в-ва через образовавшееся в трубе повреждение появляются звуковые колебания, которые передаются вдоль трубы и через землю. Измеряя интенсивность шума вдоль трубы (на поверхности земли), можно точно определить место ее повреждения. Эффективность прибора в значительной степени зависит от давления в магистрали, от вязкости среды, от размеров отверстия и др. Для увеличения чувствительности аппарата в землю рекомендуется забивать металлич. стержень и подсоединять аппарат к нему. С. Крашенинников

47084. **Отбор газа для анализа в производственных условиях. Медлок, Вильсон** (Industrial gas sampling. Medlock R. S., Wilson H.), Process Control and Automat., 1957, 4, № 11, 403—408 (англ.)

При отборе проб (П) газа для анализа возникают трудности определения оптимальной точки отбора П, транспортировки, охлаждения и очистки П без изменения состава П. Особые затруднения вызываются коррозией пробоотборной трубки и анализной линии, продолжением хим. р-ции в анализной линии, конденсацией в линии и высоким содержанием пыли в газе. В последнем случае рекомендуется применять пробоотборную трубку с обтекаемым наконечником, направленным в сторону газового потока. Для транспортировки П рекомендуются насос Спренгеля или инжекторы. Применение нагнетательных устройств (с водоструйными устройствами) вызывает изменение состава П за счет поглощения легкорастворимых газов (CO_2 и O_2) и выделения из воды растворенных газов. Преимуществами системы является охлаждение и очистка П от пыли. Рекомендуется применение паровых нагнетательных инжекторов. В случае горючих П применение воздушных инжекторов недопустимо. Приведены схемы отбора П. Показаны особенности условий работы систем обработки П. И. Ильин

47085. **Автоматические дозаторы для сыпучих материалов и жидкостей. Коуфал** (Samočinné dávkovače sypkých hmot a kapalin. Coufal Jiří), Chem. průmysl., 1957, 7, № 4, 195—197 (чешск.)

Государственный весовой з-д в Праге выпустил периодич. дозатор для сыпучих материалов и действующий по тому же принципу дозатор для жидкостей типа HNO_3. Дозируемое кол-во в-ва (по весу) устанавливается с помощью передвижного груза на коромысле весов. Дозатор помещается под хранилищем, из которого дозируемые в-ва поступают в мерник. Клапаны мерника открываются и закрываются с помощью системы электромагнитов и ртутных переключателей. Дозируемые порции могут колебаться в пределах 20—800 *кг* для сыпучих материалов и 20—200 *кг* для жидкостей. Е. Стефановский

47086. **Бесконтактное реле Logimag.**— (Le relais magnétique «Logimag — S. E. A.».—), Mesures et contrôle industr., 1957, 22, № 242, 573—574 (франц.)

Описывается бесконтактное реле, состоящее из кольцевого магнитного сердечника ориентированной структуры с прямоугольной петлей гистерезиса, трех селеновых выпрямительных элементов и трех сопротивлений. Реле оформлено в виде куба с длиной стороны 36 *мм* в пластмассовой оболочке с 10 токоподводами, из которых используются 6. Напряжение питания 7,2 *в*, частота 50 *гц*, скорость срабатывания 0,01 сек., срок службы не ограничивается. По функциональным возможностям реле аналогично двум электромагнитным и может выполнять логич. операции «и» и «или». И. Лехтман

47087. **Автоматическое регулирование установок для разделения воздуха и газов при низких температурах. Ривойра** (Il controllo automatico degli impianti di frazionamento aria e gas a bassa temperatura. Rivoira F.), Arco e gas, 1957, 7, № 3, 3—5 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описана схема автоматич. регулирования установки разделения газа глубоким охлаждением. Приведена примерная схема автоматизированной кислородной установки. Е. Стефановский

47088. **О комплексной автоматизации производства серной кислоты. Плискин Л. Г.,** Хим. пром-сть, 1957, № 8, 493—495

В порядке обсуждения подвергаются критич. анализу рекомендации ряда авторов по построению схем комплексной автоматизации произ-ва серной к-ты контактным методом. По мнению автора, для решения проблемы комплексной автоматизации сернокислотного произ-ва следует располагать рациональной (во-первых, с точки зрения интенсификации и удешевления произ-ва и, во-вторых, с точки зрения автоматизации) схемой технологич. процесса и автоматизированными отдельными узлами. На этой основе следует строить схему комплексной автоматизации не как сумму отдельных схем, а как систему, в которой отдельные узлы увязаны между собой. М. Людмирский

47089. **О некоторых вопросах автоматизации контактного сернокислотного производства. Морозов Г. Г.**, Хим. пром-сть, 1957, № 8, 495—497

В порядке дискуссии рассматриваются некоторые проблемы автоматизации контактного сернокислотного произ-ва. По мнению автора, автоматизация произ-ва серной к-ты даст максим. эффект только при соблюдении следующих условий: 1) замена устаревшего оборудования более совершенным по конструкции и коррозионной устойчивости; 2) упрощение существующих технологич. схем, при этом, как правило, крупные аппараты должны составлять только одну технологич. линию; 3) ликвидация так называемых узких мест произ-ва (стабилизация работы промывных отделений, упорядочение водн. хозяйства и т. д.).

М. Людмирский

47090. **Автоматическое регулирование вращающихся цементообжигательных печей. Бальдассини** (Regolazione automatica dei forni rotativi per cemento. Baldassini Luciano), Strum. e automaz., 1957, 5, № 6, 273—274 (итал.)

Кратко описана упрощенная схема автоматич. контроля и регулирования вращающейся цементообжигательной печи. Е. Стефановский

47091. **Универсальный комплект электрических приборов для автоматизации производства соды. Щетинский В. В.**, Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 167—181

Приводится описание разработанного лабораторией автоматизации НИОХИМ универсального комплекта электрич. приборов (УКЭП), предназначенного для автоматизации процессов произ-ва соды. УКЭП построен по агрегатному принципу на базе существующих серийно выпускающихся приборов с миним. переделками и позволяет: а) пользоваться единым видом энергии (электрич.); б) строить системы контроля, дистанционного управления и автоматич. регулирования различных автоматич. величин, комбинируя соответствующие блоки в комплекте; в) относить первичные и исполнительные органы на значительные (до 1000 *м*) расстояния от щитов управления; г) получить различные законы регулирования и, таким образом, использовать УКЭП для автоматизации различных по динамич. свойствам объектов; д) обеспечить большие эксплуатационные удобства в связи с применением однотипной аппаратуры. Рассматриваются градуировочные характеристики различных датчиков, приводятся схемы измерительных приборов с использованием дифференциально-трансформаторных компенсационных схем. М. Людмирский

47092. **Автоматизация станции абсорбции содового завода. Щетинский В. В.**, Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 191—198

Приводится принципиальная схема контроля и автоматич. регулирования станции абсорбции с подробным описанием ее работы. Регулирование процессом абсорбции аммиака осуществляется косвенно путем регулирования т-ры аммонизированного рассола как однозначного показателя титра аммиака. Заданный технологич. режим обеспечивается шестью основными системами регулирования и рядом контрольно-измерительных приборов. В качестве регуляторов т-ры применены электрич. уравновешенные мосты типа ЭМД-237 в комплекте с термометрами сопротивления. Для регулирования вакуума и уровня жидкости использованы регуляторы типа 04-ДП. Для измерения расхода, вакуума и уровня использованы мембранные дифманометры типа ДМ-1 со вторичными приборами ВЭП з-да «Манометр». Разработана система сигнализации крайних положений регулирующих органов. Для питания пневматич. регуляторов сжатым воздухом предусмотрена компрессорная установка, включающая осушительную батарею. Эксплуатация установки показала значительное улучшение условий труда, повышение стабильности титра аммиака в рассоле и выявила ряд недостатков в технологич. схеме станции. Г. Людмирская

47093. **Автоматический контроль в бумажной промышленности. Ясукава** (Yasukawa A.), ОМ Дэнки дзасси, Ohm. Electr. Mag., 1957, 44, № 8, 86—89 (японск.)

47094 К. **Технология приборостроения. Том 3. Телеизмерения и автоматический контроль. Джонс** (Instrument technology. Vol. 3. Telemetering and automatic control. Jones Ernest Beachcroff. London, Butterworth's Scient. Publs, 1957, X, 198 pp., 40 sh.) (англ.)

47095 К. **Измерение и регулирование в химической промышленности.** Ред. **Хенгстенберг, Штурм, Винклер** (Messen und Regeln in der chemischen Technik. Hrsg. Hengstenberg J., Sturm B., Winkler O. Berlin-Göttingen-Heidelberg, Springer, 1957, XIX 1261 S., ill., 146. DM) (нем.)

47096 К. **Водомеры для водопроводов и канализаций. Лобачев П. В., Шевелев Ф. А.**, М., Госстройиздат, 1957, 292 стр., илл., 10 р. 60 к.

47097 П. **Указывающее устройство для химических производств. Коттон** (Indicating equipment for chemical process. Cotton William J.). Пат. США 2758475, 14.08.56

Рекомендуется метод регулирования периодич. процессов, обеспечивающий максим. выход и однородное качество готового продукта. Вследствие невозможности непрерывно и строго поддерживать в реакторе оптимальную т-ру процесса за основной параметр предлагается принять сумму (С) произведений мгновенных значений т-ры на время, в течение которого удерживались эти значения. Для настройки предварительно экспериментально определяются следующие данные: 1) т-ра начала р-ции, соответствующая скорости контактирования примерно 1% в час; 2) температурный коэф. скорости р-ции, который выражается числом °С, требующихся для увеличения скорости р-ции в 2 раза; 3) оптимальная т-ра процесса; 4) кол-во энергии в условных единицах °С, необходимое для получения максим. выхода. Устройство для суммирования представляет настольный интегратор, автоматически прекращающий процесс при достижении заданной С. Подробно описаны электрич. схема интегратора, его кинематика и узел, с помощью которого осуществляется произведение т-ры р-ции на время с учетом поправки на температурный коэф. р-ции. Датчиками прибора являются электроконтактные ртутные термометры, термопары, термометры сопротивления или манометрич. термометры. Система предусматривает автоматич. прекращение подачи тепла в реактор при достижении максим. допустимых т-р. Интегратор используется для управления системой световой или звуковой сигнализации. Б. Сумм

47098 П. **Указатель уровня жидкости. Сункард**

(Liquid level indicator. Swickard Earl O., Jr) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2773386, 11.12.56

Предлагается уровнемер, в котором внутри тороидального поплавка помещен тороид из материала с высокой магнитной проницаемостью. Поплавок надет на помещенную внутри резервуара трубу из немагнитного металла. Внутри этой трубы может перемещаться катушка дифференциального трансформатора. Катушка перемещается мотором, управляемым автоматически от усиленного сигнала разбаланса трасформатора или от руки. Таким образом получается следящая система, показывающая положение уровня по указателю, связанному с дифференциальным трансформатором. В приборе предусмотрен переключатель для перехода с автоматич. управления следящей системой на ручное. И. Ихлов

47099 П. Регулирование расхода в стояке. Тейлор (Standpipe flow. controls. Taylor Theodore C.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2771323, 20.11.56

Предлагается система регулирования расхода сыпучего, мелкоизмельченного материала, текущего по вертикальному трубопроводу (стояку) во взвешенном состоянии. Расход сыпучего материала определяется по давлению в транспортирующем трубопроводе, присоединенном к низу стояка. Изменение этого давления управляет задвижкой внизу стояка и, одновременно, клапанами на линиях транспортирующего газа и газа для псевдосжижения. В случае общего источника для обоих газов регулируется подача только транспортирующего газа. И. Ихлов

47100 П. Контроль газо-жидкостных систем. Шанли (Monitoring gas-liquid systems. Shanley Edward S.) [Food Machinery and Shemical Corp.]. Пат. США 2766838, 16.10.56

Установлено, что выделение пузырьков газа над свободной поверхностью жидкости, находящейся в закрытом сосуде, сопровождается звуковым эффектом. При этом интенсивность звука зависит от скорости выделения газа, а следовательно, и от скорости р-ции. Метод измерения интенсивности звука обладает значительно большей чувствительностью, чем определение давления, т-ры или хим. состава газа. Реакционный сосуд заполняется жидкостью на $^2/_3$ высоты. Микрофон, воспринимающий звуковые колебания, устанавливается под крышкой сосуда и соединяется с усилителем звуковой частоты. В качестве показывающего прибора используется вольтметр переменного тока. Градуировка производится измерением кол-ва газа, отводимого из аппарата в единицу времени. Б. Сумм

47101 П. Клапан для регулирования расхода жидкости. Болджер (Collapsible chamber fluid handling device. Bolger William B.). Пат. США 2769397, 6.11.56

Описан клапан для регулирования расхода жидкостей, а также шламов и гранулированных сухих материалов. Клапан состоит из цилиндрич. вертикального сосуда, в верхнюю часть которого поступает регулируемый поток. К нижней части сосуда прикреплен изготовленный из резины рукав (Р) такого же диаметра. Снаружи Р симметрично установлены две горизонтальные резиновые трубки, касающиеся стенок Р. Трубки могут наполняться сжатым воздухом, подача которого регулируется вентилем. При подаче воздуха трубки расширяются и сужают при этом Р вплоть до полного его перекрытия. Б. Сумм

См. также: Радиоактивный плотномер для жидкостей 46512. Радиоактивный плотномер для бумажного полотна 49035. Электронные расходомеры для жидкостей 46568. Расходомер для контроля подачи жидких компонентов на тестоприготовительном агрегате 48474. Определение влажности текстильных материалов 49109. Вискозиметр для газовых смесей 46513. Методы измерения pH 46539. Измерение pH в гальванотехнике и в котловой воде 47452. Автоматические хроматографы 46547. Регулирующий рефрактометр 48537. Дозаторы 47242, 47243. Автоматическое регулирование работы транспортеров 48508. Выбор регулируемой величины алюминиевых электролизеров 47458. Автоматизация хлебопекарного произ-ва 48489. Автоматизированный хлебозавод 48501. Автоматич. контроль работы пастеризаторов 48549. Автоматизация опытной установки по производству вискозы 48942. Радиологические методы контроля в бумажном производстве 49034. Регулирование расхода кислоты в валяльно-войлочном произ-ве 49073. Регулирование теплового режима коксовых печей 48004, 48005

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

47102. Практика коррозионных обследований. Фаррер (Corrosion inspection practices. Farrer F.), Canad. Oil und Gas Inds, 1956, 9, № 5, 66—68 (англ.) См. РЖХим, 1957, 50149.

47103. Основы коррозии и способов защиты. Видерхольт (Grundlagen der Korrosion und des Korrosionsschutzes. Wiederholt Wilhelm), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 11, 773—777 (нем.)

Рассмотрены формы коррозионного разрушения металлов, термодинамич. и электрохим. основы коррозионных явлений, развитие коррозионного процесса во времени. Разбираются принципы антикоррозионной защиты металлов. А. Шаталов

47104. Защита от коррозии. Джонсон (This upkeep plan beats corrosion. Johnson Fred D.), Plant Admin., 1957, 17, № 9, 98—100, 169—170 (англ.)

Краткий обзор методов борьбы с коррозией с учетом их экономичности на предприятиях солевой пром-сти. А. Шаталов

47105. Коррозия. Балаж (Korrózió. Balázs Pál), Csomagolás-technika, 1957, 2, № 5, 115—119 (венг.)

Рассматриваются вопросы об ущербе, приносимом коррозией (К), о причинах К и о защите от нее с точки зрения техники упаковки железных изделий, идущих на экспорт. Д. Пюшпеки

47106. Лаборатории по исследованию коррозии. Тропическая испытательная станция Министерства снабжения, порт Харкоурт, Нигерия. Бейн (Corrosion research laboratories. Ministry of supply tropical testing establishment, Port Harcourt, Nigeria. Bain A. A. J.), Corros. Technol., 1957, 4, № 10, 375—360 (англ.)

Коррозионная станция, работающая в различных условиях тропиков, состоит из нескольких испытательных площадок, расположенных в джунглях, у моря и в пустыне. На станции имеются хим., физ., биологич. и радиоэлектронная лаборатории, библиотека, информационное бюро и т. п. Штат ее превышает 200 человек. Испытаниям подвергаются металлы, ткани и волокнистые материалы, кожа, пластич. массы, вооружение, авиадетали, радиооборудование и т. д. Исследуется влияние различных факторов на коррозию этих материалов. Ю. Аронсон

47107. Основы изучения коррозии металлов. Часть III. О химическом потенциале составляющих многокомпонентных твердых растворов. Фуэки, Мукайбо (Fueki Kazuo, Mukaibo Takashi), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, 22, № 10, 516—521 (японск.; резюме англ.)

Указывается, что для выяснения степени стабилизации металла в результате образования им твердого р-ра необходимо знать разницу между потенциалами этого металла в чистом виде и в сплаве. Эта разница может быть определена путем измерения э. д. с. элемента: сплав (р-р соли металла) чистый металл. Данный метод годится лишь для наименее благородного металла (из числа металлов, составляющих твердый р-р). Графич. метод, применяющийся для бинарных систем, был расширен применительно к многокомпонентным системам. Предлагаемый метод рассмотрен на системе Na — Cd — Hg. Часть II см. РЖХим, 1958, 1589. И. Левин

47108. **О защитном потенциале железа. I. Самопроизвольная коррозия в изолированной системе. Бьянки** (Sulla tensione di protezione del ferre. I — Corrosione spontanea in un sistema isolato. Bianchi Giuseppe), Ricerca scient., 1956, **26**, № 2, 427—436 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Рассмотрены условия термодинамич. равновесия и кинетика пассивного состояния. Проведено сравнение со значением потенциала, контролирующего анодный и катодный процессы. Рассмотрены эксперим. условия для точного определения потенциала. Полученные данные были применены к обсуждению коррозии железа и его защиты. Из резюме автора

47109. **Коррозия магния. VI. Об энергии активации реакций, в которых участвует вода, в водных растворах различных солей. VII. О случае присутствия в растворе ионов более благородных металлов, чем магний. Влияние концентрации. VIII. О случае присутствия в растворе ионов более благородных металлов, чем магний. Энергия активации. Вада** (Wada Goro), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 7, 753—756; 1955, **76**, № 1, 97—101; № 2, 187—190 (японск.)

Сообщение V см. РЖХим, 1956, 76908.

47110. **Нейтрализаторы и замедлители. Хафстен, Уолстон** (Neutralizers and inhibitors today. Hafsten R. J., Walston K. R.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 5, 163—169 (англ.)

47111. **Коррозия металлов с несовершенными поверхностными пленками. Энгелль** (Die Korrosion von Metallen mit unvollständigen Deckschichten. Engell Hans-Jürgen), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, **28**, № 11, 753—760. Diskuss., 760 (нем.)

Рассматриваются причины и условия образования пористых поверхностных пленок, которые могут возникать при коррозии металла. В частности, рассмотрена диаграмма «потенциала — pH», характеризующая устойчивость соединений железа ($Fe(OH)_2$, $FeO(OH)$, Fe_3O_4, Fe_2O_3) в зависимости от значений электродного потенциала и pH. Рассмотрены коррозионные процессы, протекающие в аэрированных р-рах солей, в нефтеналивных судах, в обескислороженных разб. р-рах к-т. Обсуждается влияние электросопротивлений р-ра и поверхностной пленки на протекание коррозионных процессов. Л. А.

47112. **Коррозия металлов в щелочных растворах. О контактной коррозии различных металлов. Влияние растворенного кислорода. Анодное поведение металлов и влияние окислителей. Эндо, Отани** (Endo Hikozo, Ohtani Namio), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, **19**, № 5, 329—332; № 8, 502—504 (япон.; рез. англ.)

Положение о том, что кислородный электрод контролирует катодную р-цию, подтверждается исследованием анодного поведения разных металлов в щел. р-ре Na_2CO_3 или NaOH. Разницу во влиянии на электродную р-цию H_2O_2 и $K_2Cr_2O_7$ можно объяснить наличием атомарного кислорода в H_2O_2 и адсорбцией CrO_4^{2-} в случае $K_2Cr_2O_7$. В. Левинсон

47113. **О первых стадиях окисления поверхности (0001) цинка. Болоньези** (Sui primi stadi dell' ossidazione dela superficie (0001) dello zinco. Bolognesi G. P.), Metallurgia ital., 1956, **48**, № 3, 119—123 (итал.)

Исследованы начальные стадии окисления поверхностей (0001) монокристаллов Zn. Свежеприготовленные поверхности (П) Zn, экспонированные на воздухе при комнатной т-ре от 10 сек. до 30 мин., вносились в прибор для определения контактных углов (КУ), где на П микропипеткой наносилась капля воды, поверхностное натяжение которой тщательно контролировалось. Капля имела по возможности постоянные размеры и подвергалась микрофотографированию в начальный и последующий моменты времени. Правильность полученных результатов подтверждается тем, что образцы, П которых были приготовлены в дегазированной воде, показали идеальное смачивание. КУ со временем экспозиции изменяется регулярно вплоть до значений 55—60°, получаемых при экспозиции на воздухе в течение нескольких часов. Изменение КУ прямолинейное вначале почти совершенно прекращается примерно после 100 мин. экспозиции. Произведены также исследования на приборе для измерения газовых объемов определением поглощения H_2 в зависимости от времени экспозиции П на воздухе. Опыты проделаны с 0,1 н. H_2SO_4 и 0,1 н. KCl. Точность метода 5%. Результаты подтверждают наблюдения изменения КУ. Производилось также измерение «реакционных потенциалов» в ванне с Hg-электродами при экспозициях на воздухе от 10 сек. до 18 час. На полученных кривых четко вырисовывается инкубационный период окисления, равный ~10 мин. В. Р.

47114. **Дискуссия по статье: Шерли «Влияние сульфат-хлоридных смесей на коррозию сталей и сплавов с высоким содержанием никеля под действием золы».**— (Discussion of paper: H. T. Shirley. «Effects of sulphate-chloride mixtures in fuel-ash corrosion of steels and high-nickel alloys».—), J. Iron and Steel Inst., 1957, **186**, № 1, 101—103 (англ.)

К РЖХим, 1957, 25420.

47115. **Влияние водорода на свойства металлов. Ван-Несс** (What hydrogen does to metals. Van Ness Hendrick C.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 160—163 (англ.)

Обзор по вопросу водородной хрупкости и борьбе с ней. И. Левин

47116. **Влияние водорода на свойства железа. Смяловский** (Wasserstoff im Eisen und sein Verhalten. Smialowski Michael), Neue Hütte, 1957, **2**, № 10, 621—626 (нем.; рез. англ., франц., русск.)

Рассматриваются вопросы диффузии и формы существования H_2 в металле, в особенности в Fe. Установлено, что при катодном насыщении H_2 Fe-проволоки диам. 4,8 *мм* в течение 100 мин. устанавливается состояние равновесия, при котором в проволоке образуются 3 зоны с различным содержанием H_2: 1) наружный слой толщиной 0,04 *мм* с низким содержанием H_2, имеющий трещины и разрывы; 2) промежуточный «пузыристый» слой толщины 0,35—1,05 *мм*, содержащий газообразный H_2; 3) внутренняя плотная зона с низким содержанием H_2 в твердом р-ре. Низкое содержание H_2 в наружном слое объясняется разрушением тонких стенок под давлением газообразного H_2, достигающего 10^5—10^7 *ат*, и выходом H_2 наружу. Пузыри, образующиеся в промежуточном слое, имеющие более толстые стенки, не разрушаются, а вызывают удлинение образцов. Указывается, что наружные трещины располагаются по границам зерен, а пузыри как по границам, так и внутри зерен, причем главным образом вблизи посторонних включений, в частности сернистых, и участков перлита. Отчетли-

вой зависимости между удлинением и хрупкостью насыщ. H_2 Fe не установлено, так как первое вызывается наличием в Fe пузырей H_2, а вторая — наличием H_2 в твердом р-ре. Выявлено наличие двух стадий выделения H_2 из предварительно насыщ. образцов; 1-й при коэф. диффузии H_2, равном $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$ и 2-й при коэф., равном $9{,}6 \cdot 10^{-8}$. Отмечается, что при изменении условий опытов, в частности времени насыщения и материала образца, в ряде случаев наблюдалось наличие только одной из указанных стадий выделения H_2. В опытах с односторонним насыщением H_2 Fe-пластин распределение H_2 по их сечению было тем же, что и при насыщении проволоки, причем при толщине пластины 0,8—1 *мм* коэф. диффузии H_2 не зависел от толщины ее. В связи с этим отмечается необходимость выбора толщины образцов, превышающей сумму толщин наружного и промежуточного слоев. А. Ш.

47117. Коррозия монокристаллов и рекристаллизованных монокристаллов железа и стали в лимонной кислоте. Бак III, Лейдхейсер (The corrosion of single crystals and recrystallized single crystals of iron and steel in citric acid. Buck III W. Roger, Leidheiser Henry, Jr), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 8, 474—481 (англ.)

Описан способ изготовления образцов, выточенных в форме небольших шариков или плоских дисков из монокристаллов Fe-армко и малоуглеродистой стали, которые были получены попеременным отжигом цилиндрич. образцов, обжатием, приводившим к сокращению длины на 3,25% и повторным длительным отжигом в вакууме при 900°. Полученные таким путем шарики и плоские диски, поверхность которых вырезалась параллельной граням (100) и (321), испытывались на коррозию (К) в 0,2 *М* кипящей лимонной к-те. Методика эксперимента включала визуальные и микрофотографич. исследования поверхности после К, измерения скорости К граней с различной кристаллографич. ориентировкой и их электродных потенциалов. Наименьшей скоростью К в 0,2 *М* лимонной к-те обладали грани (100), грани (321) обнаружили наиболее высокую скорость К. Скорость К поликристаллич. материала является промежуточной по своей величине. Согласно электрохим. измерениям грани (100) являются катодными по отношению к граням с более высокими индексами, что может служить непосредственной причиной К поликристаллич. материала в кислых обескислороженных р-рах. А. Шаталов

47118. Дискуссия по статье: Хили и Литл «Коррозионная стойкость некоторых аустенитных Cr-Ni-сталей типа 18/8-Ti». Удремон.— Ответ авторов (Diskussion of paper: E. J. Heeley, A. T. Little. «Corrosion resistance of some austenitic Cr-Ni steels of 18/8 Ti». Houdremont E.— Authors' reply), J. Iron and Steel Inst., 1957, **185**, № 4, 530 (англ.)

Обсуждается влияние термообработки на межкристаллитную коррозию стали 18/8-Ti. Удремон выдвигает предположение о возможном появлении склонности стали к межкристаллитной коррозии при нагреве до 1300°. К РЖХим, 1958, 14895. Л. А.

47119. Дискуссия по статье: Хили и Литл «Коррозионная стойкость некоторых аустенитных Cr-Ni-сталей типа 18-8-Ti». Хор, Еделяну, Байстрам, Ширли.— Ответ авторов (Discussion of paper: E. I. Heely, A. T. Little «Corrosion resistance of some austenite Cr-Ni-steels of 18-8-Ti composition» by Hoar T. P., Edeleanu C., Bystram M. C., Shirley H.— Authors' reply), J. Iron. and Steel Inst., 1957, **186**, № 1, 107—109 (англ.)

Обсуждается вопрос о влиянии добавки Ti на свойства нержавеющей стали 18-8 и о коррозионной стойкости сталей типа 18-8-Ti в различных средах. Обсуждается также проблема введения Nb в состав нержавеющей стали 18-8-Ti. К РЖХим, 1958, 14895. А. П.

47120. О поведении благородных металлов и их сплавов в твердом состоянии в кислороде при высоких температурах. Рауб, Плате (Über das Verhalten der Edelmetalle und ihrer Legierungen zu Sauerstoff bei hoher Temperatur im festen Zustand. Raub Ernst, Plate Werner), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 10, 529—539 (нем.; рез. англ.)

Исследование поведения благородных металлов (БМ) Ag, Au, Pt, Pd, Rh и их сплавов в твердом состоянии в O_2 при 900—1300° показало сильную летучесть БМ в этих условиях. Не обнаружено особого различия при воздействии O_2 или воздуха, но скорость р-ции снижалась при работе в $N_2 + 0{,}4\%$ O_2. Порошки из-за их большей поверхности обнаруживают более интенсивную летучесть по сравнению с компактными образцами. В общем случае зависимость между потерей веса и временем обработки линейная; эта зависимость нарушается для сплавов, в которых летучесть одного компонента сильно превосходит летучесть других. Из БМ только Au в твердом состоянии выше т-ры разложения окисла не вступает во взаимсдействие с O_2. От 900 до 1200° Pt более летуча, чем Rh и Pd; при 1300° разница в летучести между металлами этой группы становится несущественной. Между 900 и 1000° при добавках Rh и Pd улетучивание Pt снижается. Ir сильно увеличивает испарение при этих т-рах. Au в небольших кол-вах не влияет существенно на летучесть Pt, Au и Pt снижают летучесть Ag. Rh и особенно Pd обнаруживают повышенную растворимость O_2: для Pd насыщение при 1200° превышает 0,4 ат.% O_2. Г. Н.

47121. Зависимость химической активности поликристаллического сплава Cu_3Au от его структуры. Исследование коррозионного растрескивания гомогенных твердых растворов. Бакиш, Робертсон (Structure dependent chemical activity of polycrystalline Cu_3Au-experiments relating to the mechanism of stress-corrosion cracking of homogeneous solid solutions. Bakish Robert, Robertson William D.), J. Metals, 1956, **8**, № 10, Sec. 2, 1277—1282 (англ.)

Исследуется склонность к коррозионному растрескиванию (СКР) Cu-Au-сплава по составу, отвечающему интерметаллич. соединению Cu_3Au, содержащего (в вес.%): Cu 48,52; Au 51,01; Ag 0,01; Pd 0,002; Pb 0,001; Fe 0,002 и следы Mg, Si и Zn. Образцы в виде проволоки диам. ~1,5 *мм* нагревались в течение 1 часа при 850° с целью выравнивания размера кристаллитов, затем закаливались с т-ры нагрева в ледяной воде. Для получения различной степени упорядоченности структуры часть образцов закаливалась с т-ры 600 и 420° или выдерживалась при 380° в течение 300 час. и также закаливалась. Испытания образцов проводились при различных растягивающих напряжениях в 2%-ном водн. р-ре $FeCl_3$. Установлено, что СКР и характер разрушения не зависят от степени упорядочения структуры сплава. СКР уменьшается при закалке с высокой т-ры. Р-р $FeCl_3$ вызывает избирательное растворение Cu на границах кристаллитов, двойников и деформированных участков с образованием на поверхности образца слоя губчатого Au. Предполагается, что между сплавом и обогащенными участками Au возникает разность потенциалов, что способствует дальнейшему развитию коррозии по границам кристаллитов. В результате холодной деформации интенсивность р-ций по границам кристаллитов ослабевает, чем можно объяснить понижение СКР после холодной деформации. Е. Зарецкий

47122. Причины образования сквозных точечных коррозионных поражений в кухонной алюминиевой по-

суде. Азиз (An explanation of «pin-holing» of light gauge aluminum cooking utensils. Aziz P. M.), Corrosion, 1957, 13, № 8, t536—t538 (англ.)

Причины быстрого образования сквозных коррозионных поражений в кухонной Al-посуде изучались путем измерения силы тока в углублениях специально приготовленных Al-дисков, вмонтированных в стенки кухонной Al-посуды. Сила тока определялась в процессе варки и при хранении полученного продукта в посуде. В некоторых кислых пищевых продуктах сила тока превышает силу тока в водопроводной воде в 10 раз. Такая сила тока может вызвать быстрое появление сквозных поражений. Кислые продукты (напр., ананасы, томаты) после их приготовления не должны храниться в Al-посуде. И. Левин

47123. **Изучение коррозии металлов с помощью импульсного поляризатора. Коррозия циркония. Нода, Мурамацу** (Noda Hajimu, Muramatsu Tsuyoshi), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 1, 23—24 (японск.; рез. англ.)

Исследовалась коррозия пластинки из 99,99%-ного Zr при 20°. В H_2SO_4 коррозия наблюдается, если конц-ия к-ты составляет $\sim$5% или 60% и выше; в к-те конц-ии 10—55% коррозия имеет место лишь в незначительной степени. В HCl (к-та) коррозия значительна независимо от конц-ии к-ты. Характер коррозии в р-рах NaCl подобен коррозии в HCl (к-та). В HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, NH_4OH и KOH коррозия едва наблюдается. В смешанном р-ре HCl и HNO_3 металлич. Zr не обладает хим. стойкостью, как и в царской водке. В. Левинсон

47124. **Коррозия в топочном пространстве котлов. Виккерт** (Chemische Umsetzungen im Feuerraum der Schmelzkammerkessel. Wickert K.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1957, 9, № 3, 105—118. Diskuss., 128—131 (нем.)

Приводятся результаты исследования каталитич. влияния твердых, жидких и газообразных в-в, образующихся в топочном пространстве плавильных котлов, на окисление SO_2 в SO_3. Исходя из характера продуктов коррозии (К) Fe, образующихся при воздействии H_2S и SO_2, а также К, вызываемой SO_3 в сочетании с H_2O, строится кривая точки росы для H_2SO_4. К Fe под действием H_2S, SO_2 и SO_3 сопоставляется количественно для различных т-р. Исследована К под действием хлоридов, приводятся анализы газов топочного пространства на разных уровнях по высоте котла, а также результаты исследования р-ции между неорганич. в-вами в твердом состоянии (футеровочная масса и зола), р-ции между Fe и твердыми в-вами и диффузии корродирующих газов через твердые неорганич. в-ва. Исследовалось явление диффузии в условиях, когда оба в-ва являются твердыми, но одно из них агрессивно по отношению к Fe (диффузия через футеровочные слои). Из опытов делается вывод, что К в топочном пространстве может быть существенно предотвращена путем создания наиболее целесообразной конструкции горелки. Я. Лапин

47125. **Изучение коррозии на электростанциях, применяющих кислую речную воду. Сообщение X. XI. О коррозии высокохромистых сталей. Эндо, Симодайра, Савада. Сообщение XII. О коррозии медных сплавов. Симодайра, Савада. Сообщение XIII. О кавитационной коррозии. Симодайра, Савада, Отани. Сообщение XIV. О коррозии алюминия и алюминиевых сплавов. Эндо, Симодайра, Савада** (Endô Hikozo, Shimodaira Saburo, Sawada Yoshinobu, Ootani Numio), Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1955, 19, № 1, 2—8; 8—12; № 2, 86—89; № 3, 209—212; 213—216 (японск.; рез. англ.)

X. Изучено влияние добавок Cu, Mo и Ti в качестве легирующих элементов для предотвращения местной коррозии высокохромистых сталей в кислой речной воде. Добавление этих элементов очень эффективно и скорость коррозии высокохромистых сталей сильно понижается. Наиболее эффективно добавление Ti. Некоторые Cr-стали, содержащие 13% Cr, при соответствующем кол-ве Ti почти не корродируют в кислой речной воде.

XI. Изучена склонность к коррозии (К) высокохромистых сталей в весьма разб. кислых водн. р-рах. Склонность сплавов к пассивации характеризуется величиной $E_p : I_p = R$, где E_p — потенциал, а I_p — плотность тока пассивации. Иначе говоря, $E_p/Q_p = C$, где Q_p — кол-во электричества, необходимое для пассивации. Значения R, полученные из кривой анодной поляризации, качественно хорошо согласуются с потерями веса в результате К. Катодная поляризация высокохромистых сталей, содержащих Cu и Mo или Ti, почти аналогична поляризации обычных высокохромистых сталей. Добавка Ti в качестве легирующего элемента дает заметный эффект при условии, если природный электродный потенциал сплава благороднее, чем потенциал водородного электрода.

XII. Измерена скорость К Cu-сплавов в разб. водн. р-рах H_2SO_4. Скорость К возрастает почти пропорционально относительной скорости движения в области низких скоростей (вращения), но постепенно становится постоянной при увеличении скоростей движения. Чем выше конц-ия водородных ионов, тем больше скорость К. К контролируется в основном диффузией и адсорбцией растворенного кислорода на Cu-сплавах.

XIII. Изучен механизм разрушения углеродистых сталей в результате кавитации в условиях воздействия кислых водн. р-ров. Кавитация изучена с помощью ультразвука. Эксперим. данные показывают, что кавитационные разрушения являются результатом электрохим. процесса и прямого воздействия струи воды. Оба этих фактора всегда воздействуют одновременно, электрохим. фактор в окислительных кислых р-рах играет преобладающую роль. Устойчивость против кавитации повышается при увеличении коррозионной стойкости и твердости металла.

XIV. Изучена склонность к К Al и его сплавов в кислой речной воде. Чистый Al обладает высокой стойкостью, но склонен к язвенной К, последняя устраняется путем добавления Mn или Mg в качестве легирующих элементов. К Al и его сплавов в кислой речной воде протекает при катодном контроле и определяется деполяризацией. Сообщение IX см. Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1951, B-15, 558. А. Мамет

47126. **Коррозия под действием воды высокой чистоты.** (Симпозиум).— (Corrosion by high purity water. A symposium.—), Corrosion, 1957, 13, № 1, 85—101 (англ.)

47127. **Введение к симпозиуму по коррозии под действием воды высокой чистоты. Энкел** (Introduction to symposium on corrosion by high purity water. Enkel John F.), Corrosion, 1957, 13, № 1, 86 (англ.)

В симпозиум включены 3 статьи по вопросам коррозии металлов под действием очень чистой воды, дистил. или химически обессоленной, обладающей уд. электросопротивлением 500 000 *ом/см* и более. Такая вода имеет большое значение для атомно-энергетич. установок и ее коррозионные свойства подвергались детальным исследованиям, результаты которых не были опубликованы. Сбор этих материалов организован спец. комитетом Американского общества инженеров-коррозионистов. А. Мамет

47128. Коррозия конструкционных материалов под действием воды высокой чистоты. Робак, Бриден, Гринберг (Corrosion of structural materials in high purity water. Roebuck A. H., Breden C. R., Greenberg S.), Corrosion, 1957, **13**, № 1, 87—90 (англ.)

Приведены результаты коррозионных испытаний установок, изготовленных из хромоникелевых сталей в горячей чистой воде. Испытания проводились в Аргоннской лаборатории (отдел реакторной техники) в статич. и динамич. условиях. Скорость движения горячей очень чистой воды относительно образцов достигала 9 *м/сек*. Испытания в воде, содержащей 1 *мл/л* O_2, при 92—366° показали, что наиболее высокой стойкостью в данной среде обладают аустенитные нержавеющие стали, Co-сплавы, Pt, Ti, Zr и Hf. Сравнительно хорошей стойкостью обладают Al, Cr, Cu-Ni-сплавы 70/30, ферритные и мартенситные нержавеющие стали, Ni и его сплавы. Пониженной стойкостью обладают Cu, бронзы, Mg, углеродистая сталь и Ag. К 1-й группе относили материалы, не имевшие после испытания на своей поверхности заметных продуктов коррозии и показавшие потерю веса $< 0{,}3$ *мг/см²* за 1 месяц; ко 2-й группе относили материалы с потерей веса более указанной величины или имевшие заметные признаки коррозии (окислы, небольшие язвы и т. д.); в 3-й группе материалов потери веса составляли $> 0{,}3$ *мг/см²* за 1 месяц и на их поверхности отмечали большие отложения продуктов коррозии. Опыты исследования показали, что наибольшую коррозионную стойкость обеспечивают чистая механич. обработка и травление поверхности. Нержавеющие стали и Co-сплавы целесообразно травить смесью HNO_3 и HF. Обработка поверхности металла тонким абразивом в струе воздуха и водяных паров в меньшей степени снижает коррозионную стойкость, чем обычная пескоструйная обработка, но хуже, чем механич. обработка. Очистка проволочными щетками рекомендуется только для удаления толстой окалины или ржавчины в качестве предварительной обработки. При длительных испытаниях влияние состояния поверхности на начальную коррозию уменьшается; однако низкая начальная коррозионная стойкость может вызвать образование язв и трещин. Поэтому необходимы хорошая техника подготовки поверхности металла и очистка последней от загрязнений во время эксплуатации. А. Мамет

47129. Технические проблемы коррозии под действием воды высокой чистоты. Де-Пол (Corrosion engineering problems in high purity water. DePaul D. J.), Corrosion, 1957, 13, № 1, 91—96 (англ.)

Рассмотрены вопросы щелевой (ЩК), гальванич. и межкристаллитной коррозии (МК), а также коррозии под напряжением, различных металлов под действием горячей чистой воды (солесодержание < 1 *мг/л*, электросопротивление $\geqslant 0{,}5$ млн. *ом-см*; т-ра 257—312°) при скорости движения до 9 *м/сек* и содержании кислорода между 5 и 10 *мл/кг*. Указывается, что особое значение имеет ЩК узла охлаждения реакторов, детали которых при этом сильно изнашиваются или полностью разрушаются. Все испытывавшиеся материалы (нержавеющие стали типа 18/8, Co-, Cu- и Ni-сплавы, нержавеющие Cr-стали) оказались склонными к ЩК. Чем выше стойкость металла, тем меньше образуется продуктов коррозии в зоне контакта. Установлено, что некоторые металлы (Cr-стали, сплавы с большим содержанием Cu или Ni) подвергаются в зоне контакта язвенной коррозии при т-рах даже 92°. В деаэрированной воде ЩК не имеет места при любой величине зазора; эта коррозия, вызываемая наличием O_2, ослабляется с увеличением зазора и исчезает при величине последнего 0,125 *мм* и более. При 92° ЩК не возникает при любом размере зазора, а при 257° ее интенсивность постепенно уменьшается и, наконец, исчезает при увеличении зазора до 0,125 *мм*. В зоне зазора иногда наблюдается также МК. Контакт разных металлов, как правило, не усиливает коррозии в горячей чистой воде, даже при сварке углеродистой стали и нержавеющей в связи с высоким электросопротивлением среды. Пружины подвергаются коррозии под напряжением. В этих условиях (горячая чистая вода) вполне пригоден с учетом механич. свойств только инконель «X», содержащий Nb для защиты от МК. Опыты показали, что горячая чистая вода недостаточно агрессивна, чтобы вызывать МК сварных образцов нестабилизированных нержавеющих сталей (при содержании C до 0,25%). При воде с pH 7 и 10—11 при т-ре $\sim 360°$ МК не наблюдалась; слабая МК имела место при pH = 3—4. При т-рах до 200° Al корродирует в дистиллате слабо и равномерно. Чем выше т-ра, тем ниже pH, при котором коррозия минимальна. При т-рах $> 200°$ наблюдается диффузия в металл водорода, выделяющегося при коррозии, преимущественно по границам зерен, с образованием вздутий. При т-рах порядка $\sim 350°$ интенсивность этого вида разрушения очень велика и металл быстро выходит из строя. Отличную стойкость показали также сплавы Al, содержащие несколько $> 0{,}5\%$ Ni (до 395°), а также никелированный Al. А. Мамет

47130. Важность данных по воде высокой чистоты для промышленного применения. Френд (The importance of high purity water data to industrial applications. Friend W. Z.), Corrosion, 1957, 13, № 1, 97—101 (англ.)

Большинство исследований по стойкости различных металлич. и неметаллич. материалов в чистой воде выполнено применительно к условиям работы атомно-энергетич. установок, в которых вода служит охлаждающим агентом и теплоносителем. Исследование проведено применительно к т-рам воды 257 и 312° при давл. 140 *ати*, а некоторые — к 114°. Полученные данные важны и для других отраслей пром-сти, в которых применяется чистая вода от 0,1—0,3 до 10 *ммом см*. Чистая вода агрессивнее, чем большинство видов менее чистой воды по отношению к стали, особенно при наличии растворенного кислорода. На многих хим. обессоливающих установках фильтры, арматура, трубопроводы и насосы защищают путем гуммирования. При высокой т-ре чистой воды успешно применяются аустенитные нержавеющие стали, Ni-сплавы (покрытие листовым монель-металлом и инконелем) и Al. А. Мамет

47131. Симпозиум по холодильникам и конденсаторам. III. Защита от водной коррозии холодильников и конденсаторов. Хёйге (Symposium koelers en Condensors. III Bestrijding van corrosie aan de waterzijde van koelers en condensors. Huyghe G. E.), Ingenieur (Nederl.), 1956, 68, № 33, Ch37—Ch42 (гол.; рез. англ.)

Обзор видов коррозии холодильников и конденсаторов и способов ее предупреждения и защиты от нее. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 11755. К. Герцфельд

47132. Выбор и защита от коррозии материалов для сетей холодного и горячего водоснабжения. Агрессивные свойства воды. Бери (Keuze, aantasting en bescherming van materialen voor koud- en warmwatervoorzieningen. De behandeling van water ter bestrijding van corrossie. Bury G.), Water, 1955, 39, № 16, 219—224, № 17, 231—237. (голл.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 21796.

47133. Коррозия металлов и электротехника. Хейншке (Metallkorrosion und Elektrotechnik. Heinsch-

k e R.), Elektro-Praktiker, 1957, 11, № 11, 313—317 (нем.)

Рассмотрены возможные причины коррозии электрич. проводов и подземных кабелей и применяемые способы их защиты. М. Кристаль

47134. **Специальные трубы для скважин газового месторождения. Мадрелль** (Tubages spéciaux du gisement de gaz de Lacq. M a d r e l l e A.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 11, 327—330 (франц.)

С целью предохранения от коррозии оборудования скважин, подвергающегося воздействию агрессивного газа месторождения Лак, содержащего H_2S и CO_2, были приняты следующие меры: для бурильных штанг применена сталь с высоким пределом упругости, спец. обработанная для устранения напряжений; обсадные трубы из марганцево-молибденовой стали после спец. обработки имели предел упругости 56—63 *кг/мм²* и пониженную склонность к растрескиванию под действием H_2S. Хромо-алюмо-молибденовая сталь APS 10 МЧ, после обработки для диспергирования карбидов, закалена в воде с последующим отпуском при точно определенной т-ре с целью получения термодинамич. устойчивой структуры. Высокие давления газа потребовали спец. сложных соединительных муфт. Т. Шалаева

47135. **Об узорах на белой жести. Эггерс** (Über die Maserung auf Weißblech. E g g e r s H a n s), Arch. Eisenhüttenwesen, 1957, 28, № 12, 777—783 (нем.)

Исследовались условия возникновения и физ.-хим. природа узоров (У) (напоминающих У на дереве), которые появляются на поверхности листов белой жести после растворения Sn-покрытия в горячей Na_2O_2, щелочи или к-те. Необходимыми условиями образования У являются: изготовление белой жести горячим методом (при электролитич. лужении У не обнаружены); гладкая поверхность листа; толщина листа ≤ 0,5 *мм*; применение жидкого флюса — $ZnCl_2$. Исследованием опровергнуто высказанное ранее мнение, что появление У обусловлено наличием промежуточного слоя $FeSn_2$ между Fe- и Sn-покрытием. Показано, что между Fe и слоем $FeSn_2$ имеется еще один промежуточный слой, определяющий появление У. Высказано предположение, что этот слой состоит либо из соединения, которое содержит больше Fe, чем $FeSn_2$, либо из тройного сплава Fe-Sn-Zn. Указанный слой обеспечивает повышение коррозионной стойкости белой жести и более высокую прочность паянных соединений. Л. Е.

47136. **Коррозия белой жести в сливовом сиропе Victoria. Солт, Томас** (The corrosion of tinplate by Victoria plum syrup. S a l t F. W., T h o m a s J. G. N.), J. Iron and Steel Inst., 1958, 188, № 1, 36—45 (англ.)

Изучение коррозии белой жести (БЖ) в сливовом сиропе (С) позволило установить, что С содержит как замедлители, так и активаторы коррозии (К). Ионы Sn^{2+} способствуют замедлению К БЖ, ионы Sn^{4+} ускоряют К. Из большого кол-ва испытанных органич. замедлителей К лучшим была признана смесь каприловой и капроновой к-т. Введение только каприловой к-ты (без капроновой) в состав С резко повышает скорость К. Изучалась также К БЖ в С при образовании гальванич. пары Fe-Sn, подобная коррозионному разрушению, возникающему при повреждении слоя лака в банках. Отмечено, что лишь на очень малых участках испытуемой поверхности Sn обеспечивало надежную защиту стали. Хризантемин (красящее в-во в составе С) замедляет как анодный, так и катодный процесс при К стали в малеиновой к-те, однако он не оказывает заметного влияния на К стали в С Victoria. А. П.

47137. **Опыт борьбы с коррозией смешивающего сопла в разбавленной серной кислоте. Гибсон** (Corrosion experience with a maxing nozzle for dilute sulfuric acid. G i b s o n W. E.), Corrosion, 1957, 13, № 7, 21—22 (англ.)

Отмечается очень сильная коррозия сопла трубы, подающей конц. H_2SO_4 в сосуд для приготовления разб. H_2SO_4. Нержавеющая сталь 316, хастеллой D, виниловые покрытия, нанесенные электростатич. путем, выдержавшие испытания в лабор. и в эксплуатационных условиях, выходят из строя через 1—3 месяца в связи с разрушением участков, расположенных вблизи от уровня жидкости в сосуде. Предполагается, что это является причиной местного разогрева во время подачи конц. H_2SO_4. Насадки из тефлона не разрушаются. И. Левин

47138. **Изучение коррозионной стойкости сплавов титана. Коррозионная стойкость сплавов Ti-Cr, Ti-Mn, Ti-Si и Ti-Mo. Йосида, Окамото, Араки** (Studies of the corrosion resistance of titanium alloys. Corrosion resistance of Ti-Cr, Ti-Mn, Ti-Si and Ti-Mo alloys. Y o s h i d a S u s u m u, O k a m o t o S h i g e t a k e, A r a k i T a k a s h i), J. Mech. Lab. Japan, 1956, 2, № 1, 46—48 (англ.)

Определены скорости коррозии сплавов: Ti-Cr (5—15%), Ti-Mn (4—8%), Ti-Si (0,5—1,5%) и Ti-Mo (5—30%) при комнатной т-ре и при т-ре кипения; приведены результаты влияния добавок Cr, Mn, Si и Mo на коррозионную стойкость Ti. В. Левинсон

47139. **Нержавеющие стали и другие сплавы железа. Льюс** (Stainless steels including other ferrous alloys. L u c e W a l t e r A.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, Part 2, 1643—1652 (англ.)

Изложено общее состояние основных тенденций в развитии произ-ва нержавеющих сталей в США. Приведен обзор литературы по вопросам коррозии и общим свойствам нержавеющих сталей и некоторых других сплавов на основе Fe. А. Мамет

47140. **Металлы для аппаратуры, подвергающейся воздействию едкого натра. Форд** (Container metals for sodium hydroxide. F o r d E r i c), Chem. Prod., 1957, 20, № 10, 417 (англ.)

Испытания, проведенные при 700° в атмосфере Ar_2, N_2, H_2 и в вакууме, показали, что Fe, Cr и сплавы, содержащие значительные кол-ва этих элементов, обладают малой коррозионной стойкостью в расплавленном технич. NaOH при высоких т-рах. Удовлетворительные результаты получены для Cu, Ni, Au и Ag. В качестве конструкционного материала наиболее подходящим является Ni, загрязнение которого Fe и C ухудшает его стойкость в NaOH. H_2, введенный в систему до нагревания, заметно тормозит р-цию взаимодействия между NaOH и Ni в статич. условиях. В атмосфере H_2 возможно проведение опытов с расплавленным NaOH в аппаратуре из чистого Ni при т-рах до 1000°. И. Левин

47141. **Дискуссия по статье: Хадсон, Станнерс «Коррозионная стойкость малолегированных сталей». Херцог** (The corrosion resistance of low-alloy steels by J. C. Hudson and J. F. Stanners. H e r z o g E.), J. Iron and Steel Inst., 1957, 187, № 1, 46—47 (англ.)

Изучено влияние легирования стали небольшими кол-вами Al и Al с Cr. Продукты коррозии Al гигроскопичны. В условиях континентального климата попеременное намокание и высыхание способствует отслаиванию продуктов коррозии. Во влажной атмосфере эти колебания менее резки, и Al повышает коррозионную стойкость стали, в частности низкохромистой стали. В морской воде добавка Al и Cr втрое повышает коррозионную стойкость стали. К РЖХим, 1956, 11672. Ю. Аронсон

47142. Коррозия алюминия в воде. Часть 2. Методы защиты при температурах выше 200°. Дрейли, Ратер (Aqueous corrosion of aluminum. Part 2. Methods of protection above 200 C. Draley J. E., Ruther W. E.), Corrosion, 1956, **12**, № 10, 20—30 (англ.)

В воде при 200—350° большинство Al-сплавов малостойко и быстро разрушается, что является следствием механич. воздействия водорода, образующегося в процессе коррозии Al и диффундирующего в металл. При контакте с металлом, обладающим более положительным потенциалом (нержавеющая сталь, Zr), разрушение Al сильно замедляется. Анодная поляризация от внешнего источника тока также сильно замедляет разрушение Al в воде при высоких т-рах. Уменьшение кол-ва газов в металле (чего можно, напр., добиться плавкой в вакууме) также является методом борьбы с разрушением Al в воде при высоких т-рах. С разрушением Al можно также бороться добавкой в воду таких катионов, которые, разряжаясь на Al, образуют отложения с низкими значениями водородного перенапряжения. Аналогичные результаты получаются, если применять сплавы Al с присадками таких металлов, как Ni, Cu, Co, Fe, Pt. Наиболее эффективным, по-видимому, является Ni. Сплав Al с 1% Ni совершенно стоек против «водородного разрушения» в воде при т-ре до 350°. Этот сплав не вызывает затруднений ни при выплавке, ни при его обработке. В статич. условиях скорость коррозии этого сплава в воде при 150° 0,008 *мм/год*, а при 350° 0,23 *мм/год*. В проточной воде скорость коррозии выше. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 18303. И. Левин

47143. Коррозия железа в воде при высокой температуре. Часть 2. Эксперименты по методу Киркендола. Дуглас, Зайзес (The corrosion of iron in high-temperature water. Part 2. Kirkendall experiments. Douglas D. L., Zyzes F. C.), Corrosion, 1957, **13**, № 7, 29—32 (англ.)

Для выяснения природы ионов, диффундирующих через пленку магнетита, образующуюся при коррозии Fe в воде высокой т-ры, проведена серия экспериментов по методу Киркендола. Испытания проводились в автоклаве, заполненном обессоленной обескислороженной водой при 240—360°. Перед опытом образцы покрывали пленкой NiO, содержащей радиоактивный Ni^{63}, испускающий β-частицы с максим. энергией 62 *кв*. Измерялась интенсивность излучений покрытых таким способом образцов до и после опыта, при различной его продолжительности (до 500 час.), а также кол-во выделяющегося H_2. Рассмотрение полученных данных приводит к выводу, что ослабление активности образцов (усиливающееся с течением времени) легче всего объяснить тем, что пленка NiO покрывается магнетитом, образующимся в результате диффузии ионов Fe (а не кислорода) через границу раздела фаз металл — окислы наружу, к поверхности раздела окислы — вода. Спец. анализы доказали незначительность потерь NiO (< 5%) за счет растворения пленки этого в-ва в воде. Отмечено хорошее совпадение величин толщины слоя продуктов коррозии, вычисленной по ослаблению β-излучения и по объему выделившегося H_2. Контролирующей стадией процесса должно являться взаимодействие ионов Fe с водой у границы раздела фаз окислы — H_2O. При т-рах < 240° механизм процесса неясен. Часть 1 см. РЖХим, 1958, 18289. А. Мамет

47144. Защита от коррозии стальных деталей, омываемых водой. Хафнер (Korrosionsschutz wasserbespülter. Eisenteile-Zeitgemäße Anstriche im Stahlwasserbau. Hafner Raimund), Holz-Zbl., 1955, **81**, № 89, 1070 (нем.)

47145. Исследование кислотоупорной высококремнистой стали. Влияние скорости охлаждения и отжига на механические свойства и коррозионную стойкость. Савамура, Тадзима, Акамацу (Investigation on acid-resistant high-silicon iron. Effects of cooling rate and annealing on mechanical properties and corrosion resistance. Sawamura Hiroshi, Tajima Osamu, Akamatsu Kyoichi), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1957, **19**, № 1, 77—91 (англ.)

Изучено влияние скорости охлаждения отливок высококремнистой стали с 15% Si и 0,5—0,8% C, т-ры литья и условий отжига на механич. свойства и коррозионную стойкость в H_2SO_4 (1 : 10) и HCl (1 : 1). Сплавы Fe-Si-C при быстром охлаждении образуют тонкую эвтектич. структуру графита, имеют высокую прочность на разрыв и большую твердость. Медленно застывшие сплавы с крупной структурой графита соответственно обнаруживают меньшую прочность и твердость, но более пластичны. Условия охлаждения расплава связаны с конструкцией изложницы и т-рой жидкого расплава при литье. Скорость коррозии различно охлажд. Fe-Si-C-сплавов в HCl (к-та) и H_2SO_4 имела в среднем постоянное значение $v < 1{,}0$ *мг/см²/час*. Отжиг при 600—800°, снимая внутренние напряжения, приводил к увеличению прочности. Коррозионная стойкость при этом снижалась $v > 10$ *мг/см² час*). А. Шаталов

47146. Коррозия металлических контейнеров. Сандерс (Corrosion of metal containers. Sanders P. K.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 8, 238—242 (англ.)

47147. Коррозия металлов глиной, обработанной кислотой и кислыми бентонитовыми суспензиями. Оцубо, Кимура (Otsubo Yoshio, Kimura Takayasu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 7, 738—740 (японск.)

47148. Защита поверхности металлов. Вестенхольц (Overfladebeskyttelse af metaller. Westenholz E.), Maskin-ind., 1957, **8**, № 12—13, 439—444 (датск.)

Обзор методов металлизации. К. Герцфельд

47149. О коррозионной стойкости алюминия и алюминиевых сплавов с гальваническими покрытиями. Киси (Kishi Matsuhei), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, **8**, № 2, 8—16 (японск.; рез. англ.)

Испытания образцов Al с Cu-, Ni-, Cr-, Cu + Ni, Cu + Ni + Cr-покрытиями во влажной камере, а также на открытом воздухе при периодич. обрызгивании солевым р-ром или погружением в этот р-р показали, что на открытом воздухе в условиях воздействия р-ра NaCl коррозия образцов с металлопокрытиями протекает быстрее, чем во влажной камере. Быстрее всего протекает коррозия Al с Cu- и с Ni-покрытиями, медленнее — с хромовым. При прочих равных условиях более высокая коррозионная стойкость достигается при предварительном анодировании поверхности.

Из резюме автора

47150. Исследование условий процесса цинкования. Окада, Киндзоку, Metals, 1955, **25**, № 5, 385—387 (японск.)

47151. Фосфатирование и его значение в текстильной промышленности. Маури (Fosfatación: una protección de gran interés en la industria textil. Mauri D. Luis), Ingeniería text., 1956, **23**, № 122, 431—435, 437 (исп.)

Фосфатирование с целью антикоррозионной защиты оборудования и металлич. деталей. Описание установок и методов фосфатирования; особенности фосфатирования цинка и алюминия. З. Бобырь

47152. Титановые покрытия и их применение. Дальнейшее исследование процесса цементации титаном и коррозионной стойкости покрытий при нормальной и повышенной температурах. Ямагути, Такэи (Titanium coating and its application. A further

study on titanium cementation and corrosion-resistance at normal and elevated temperatures. Yamaguchi Takashi, Takei Takeshi), J. Scient. Res. Inst., 1957, 51, June, 75—81 (англ.)

Толщина Ti-покрытия, полученного цементацией, и антикоррозионные свойства этого покрытия существенно зависят от природы элементов, добавляющихся к распыляемому металлу. В качестве добавок были взяты Si, Ni, Al и Cr. Сплавы Ti готовились в отношении 1:1 ат. ч. Кроме того, применялись смеси порошков Ti + Al и TiNi + TiO_2. Цементированные такими порошками образцы Fe-армко подвергались нагреву при 920—100° в течение 1,5—2 час. Толщина цементированного слоя 0,08—0,22 *мм*. Согласно результатам прямых коррозионных опытов в р-рах HCl (2:1) и данным электрохим. измерений скорости саморастворения по кривым катодной и анодной поляризации Ti-покрытия, наружный слой которых является β-фазой системы Fe — Ti, не уступают по своей стойкости чистому Ti при обычной т-ре. Стойкость Ti-покрытий при повышенной т-ре на воздухе (920°, 20 час.), в среде SO_2 (750°, 3 часа) и в среде H_2S (930°, 4 часа) при общем давлении газов 1 *ат* оказалась меньшей, чем у чистого Ti. Образцы, цементированные смесью порошков Ti + Al по сравнению с покрытиями сплавом TiAl, обнаружили меньшую стойкость. А. Шаталов

47153. **Коррозия бетонных оросительных каналов. Изучение защиты покрытиями. Опыты применения специальных цементов. Шамбьонна** (La corrosion des canaux d'irrigation. Etude de la protection par les enduits. Essais d'utilisation de ciments spéciaux. Chambionnat A.), Terre marocaine, 1956, 30, № 319, 187—189 (франц.)

47154. **Защита железобетонных опор линий электропередач от коррозии. Артамонов В. С.**, Вестн. Всес. н.-и. ин-та ж.-д. трансп., 1957, № 7, 34—37

Изучены коррозионная стойкость бетона (Б) и арматуры к действию агрессивной среды и блуждающих токов, статич. и динамич. устойчивость конструкции и сопротивляемость механич. воздействиям. Испытания производились при напряжениях 5, 15, 25 и 50 *в* и плотности тока 0,75; 7,5; 37,5; 75 *ма/дм²*. Под действием анодного тока на образцах Б появлялись продольные трещины вследствие образования продуктов коррозии (К), имеющих большой объем, чем и объясняется возникновение в Б больших внутренних напряжений, вызывающих его растрескивание. Проведенные стендовые испытания Б марки 300 в грунтах различной агрессивности и при воздействии блуждающего тока показали, что при прохождении тока в кол-ве 0,5 *а-ч/см²* плотностью 40—190 *ма/дм²* очень быстро возникают трещины; содержание агрессивных солей в грунте (NaCl, Na_2SO_4 и др.) резко увеличивает скорость К арматуры и растрескивание Б. При небольшой плотности тока или достаточно большой толщине защитного слоя Б наблюдается явление затормаживания К металла в Б. Переменный ток 220 *в* не вызывает заметной К арматуры и повреждений в Б. Отмечается, что для обеспечения высокой стойкости и долговечности железобетонных опор в условиях промышленной атмосферы и агрессивных грунтов арматура должна иметь защитный слой Б толщиной ⩾ 20 *мм*. Для уменьшения К от токов утечки заземление должно производиться через искровые промежутки. Дополнительным средством защиты фундаментной части опор от блуждающих токов могут быть изолирующие покрытия, напр. битумная мастика, содержащая 25% битума марки 4 и 75% молотого известняка. Р. Салем

47155. **Пластмассы в борьбе с коррозией. Декан** (Les matières plastiques en anticorrosion. Decans V.), Offic. matières plast., 1957, 4, № 41, 51—55 (франц.)

Обзор. Т. Шалаева

47156. **Временные защитные покрытия. Ленты, бумага и набивка. Стронг** (Temporary protective coatings. Tape, paper and wadding. Strong E.), Prod. Finishing, 1956, 9, № 5, 54—62 (англ.)

Временная защита оборудования (кроме окраски) может производиться путем обертывания односторонней клейкой лентой и бумагой. Этот метод может применяться при сборке больших сложных агрегатов, для предохранения деталей от ударов и загрязнения. В качестве клея для ленты применяются: 1) смесь каучука с канифолью и с ZnO, играющим роль наполнителя; 2) пластифицированная термопластич. синтетич. смола, напр. на основе нитроцеллюлозы. 1-я смесь является лучшей, так как обладает антикоррозионными свойствами, может применяться для латуни, бронзы и прочих цветных металлов и оставляет на поверхности после удаления следы, которые легко устраняются при помощи минер. р-рителя. При защите пластин, покрытых эмалью, при обертывании, складки бумаги обычно отпечатываются на эмали. Этого можно избежать, применяя прокладку из целлюлозы между пластинами и бумагой. В США для сохранения полированной поверхности нержавеющей стали во время ее обработки наносят пленку толщиной 0,0025—0,01 *мм* из водн. дисперсии «твердой смолы», представляющей собой смесь натуральных и синтетич. полимеров с добавкой пластификатора. Пленка устойчива к истиранию, изгибанию и трению металлич. опилками. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 11727 Т. Фабрикант

47157. **Коррозионная стойкость отечественных угольных материалов в сульфитных растворах. Павликовский, Полло, Бонарек** (Odporność krajowych tworzyw węglowych na korozję w ośrodku wodnych roztworów niektórych siarczynów. Pawlikowski S., Pollo I., Bonarek E.), Przem. chem., 1957, 13, № 11, 669—672 (польск.; рез. русск., англ.)

Приводится описание технологич. процесса изготовления угольных (У) и графитовых (Г) материалов на электродном з-де в Рацибуже (Польша). Хим. стойкость и стойкость к перепадам т-ры Г материалов значительно выше, чем У. Определение некоторых физ.-хим. свойств и хим. стойкости проводилось с: 1) непропитанными У, Г и У-Г материалами; 2) пропитанными фенолформальдегидной смолой У-Г и У плитками. Испытания проводились в дистилл. воде, в р-ре H_2SO_4, насыщ. р-рах Na_2SO_3, $(NH)_2SO_3$, Na_2SO_4, а также р-ре, содержащем на 1 *л*: 100 *г* Na_2SO_3 + 30 *г* $Na_2S_2O_7$ + 70 *г* Na_2SO_4, при 20—95°. Проницаемость плиток устаналивалась на спец. приборе в насыщ. р-рах $(NH_4)_2SO_3$ и Na_2SO_3. Результаты испытаний показали, что хим. стойкость исследованных У-Г материалов не ниже, чем импортных. Выявлено, что непропитанные У, Г и У-Г плитки проницаемы, а пропитанные У-Г и У плитки непроницаемы в течение 2 недель в указанных условиях. Ф. Словянская

47158. **Углеродистые материалы для химической аппаратуры. Паризо, Кледа** (Le carbone, matériau du génie chimique. Parisot J., Cledat J.), Rev. Inst. franc. petrole, 1956, 11, № 6, 831—848 (франц.; рез. англ.)

Описывается физ. и хим. свойства природных и искусств. углей и графита и их применение в химич. аппарато- и машиностроении, как материалов стойких к коррозии, термич. воздействиям и проч. В. Щ.

47159. **Применение цинка при электрической защите от коррозии. Коэндра**, Акита кагаку гидзюцу кёкайси, 1957, № 9, 60—64 (японск.)

47160. Коррозия металла и электротехника. Хейншке (Metallkorrosion und Elektrotechnik. Heinschke R.), Elektro-Praktiker, 1957, 11, № 12, 331—333 (нем.)

Приведены основные положения по катодной защите (КЗ) металлов. Указывается, что КЗ может быть успешно применена для защиты подземных кабелей, трубопроводов, хранилищ, холодильных установок и др. от электрохим. коррозии (К), К блуждающими токами и К, вызванной микробами или бактериями. М. К.

47161. Установление места коррозионных повреждений на подземных трубопроводах. Клас, Хейм (Lokalisierung von Korrosionsschäden an erdverlegten Rohrleitungen. Klas Heinrich, Heim Gerhard), Gas-und Wasserfach, 1957, 98, № 46, 1149—1153 (нем.)

Рассмотрены способы определения вероятных мест коррозионного повреждения подземного трубопровода, имеющего битумное покрытие с оберткой. График сопротивлений по трассе линии показал прямое соответствие мест наиболее низкого сопротивления и мест коррозионных проржавлений. Приводятся схемы и графики измерений градиента потенциала на поверхности земли вдоль и поперек линии трубопровода, потенциала труба — почва, тока, протекающего в трубопроводе. Дается интерпретация полученных результатов с целью определения мест коррозионных повреждений. Приводятся дополнительные примеры определения мест коррозионных разрушений. Существующие электрич. методы измерения имеют ограниченную ценность, так как дают возможность определения мест коррозионных разрушений только в том случае, если анодные и катодные участки расположены достаточно далеко друг от друга и если разность потенциалов между ними достаточно велика. Приводятся результаты определения сопротивления покрытия в зависимости от диаметра его повреждения и дается ф-ла для расчета этого сопротивления. Результаты расчета по указанной ф-ле хорошо согласуются с опытными данными. В. Притула

47162. Проектирование протекторных установок для защиты от коррозии подземных трубопроводов. Красноярский В. В., Газ. пром-сть, 1957, № 9, 24—32

Более широкое внедрение протекторов для защиты подземных трубопроводов задерживается отсутствием методов их проектирования. Существующие ф-лы для расчета катодной защиты не оправдывают себя, предлагается методика расчета, которая применялась при проектировании защиты газопровода Саратов—Москва. Существующие ф-лы не учитывают влияния поляризации при настоящих методах определения сопротивления изоляции, поэтому предлагается для определения сопротивления определять коэф. затухания по среднему участку кривой распределения общего потенциала на линии, построенной в координатах $\lg E_x - x$. Для определения сопротивления почвы на трассе защищаемой линии рекомендуется обычный метод 4-полюсной установки. Необходимую защитную D для изолированного трубопровода предлагается определять по спец. ф-ле, в которую введен коэф., учитывающий форму повреждений покрытия. Приводится таблица рекомендуемых значений защитной D для различных состояний изоляции и сопротивления почвы. Для применения рекомендуется сплав МЛ-4 в засыпке из глины, гипса и $MgSO_4$ с к.п.д. 45—55%. Приводится таблица, определяющая влияние различных факторов на величину общего сопротивления в цепи протектор — трубопровод. Рекомендуются ф-лы для расчета интервала между протекторами с учетом коэф. затухания только для среднего участка зоны защиты. В. Притула

47163. Исследования катодной защиты резервуаров для морской воды. Комбинирование электроосаждаемого внешним источником тока покрытия и анодов из цинка высокой чистоты. Сигэно, Хисамацу, Коидзуми, Сода (Shigeno Hayata, Hisamatsu Yoshihiro, Koizumi Iwao), Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, 6, № 1, 40—43 (японск.; рез. англ.)

Электроосаждение известкового покрытия на поверхности стального резервуара с целью защиты его от коррозии морской водой проводилось током силой 1 *а/м²* при общем его кол-ве 50 *а-ч/м²*. Поверхность с известковым покрытием затем в течение 2000 час. защищалась при помощи Zn-анодов высокой чистоты. Полученное известковое покрытие было настолько хорошим, что поддержание затем защитного потенциала требовало плотности тока только 5—10 *ма/м²*. В течение испытания Zn-аноды высокой чистоты поддерживали защитный потенциал поверхности более отрицательный, чем −1 *в* относительно насыщ. каломельного электрода. Эффективность анодов достигала 94%. Из резюме авторов

47164. Катодная защита на целлюлозных заводах и бумажных фабриках. Леман (Cathodic protection in pulp and paper mills. Lehman Joseph A.), Paper Ind., 1957, 39, № 6, 487—490 (англ.)

Обзор. Описан метод электрохим. защиты. Указывается, что в произ-ве целлюлозы и бумаги этот метод применяется для защиты внутренней поверхности баков для воды, для закрытых в землю трубопроводов и кабелей, различных баков для сбора конденсата, теплообменников и др. А. Закощиков

47165. Коррозия блуждающими токами на подземной распределительной системе. Баррон (Stray-current corrosion of underground distribution systems. Barron Donald W.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 7, 881—886 (англ.)

Описывается действие блуждающих токов и причины их возникновения. Отмечается, что в некоторых случаях применяют питающие системы с большим напряжением, что позволяет уменьшить рабочий ток. При применении электрич. дренажа на чугунных линиях рекомендуется осуществлять шунтирование стыковых соединений. Для борьбы с блуждающими токами применяется также установка на линии изолирующих соединений и вставок. В Германии для защиты подземных линий от блуждающих токов применялся принудительный дренаж. Отдельные места на подземных линиях могут иметь особенно тяжелые условия работы. Для выявления таких мест должны проводиться электрич. измерения, причем они должны распространяться на 16 *км* от конца путей электрич. ж. д. В некоторых случаях действие блуждающих токов было отмечено на расстоянии 32 *км* от их источника. В. Притула

47166. Катодная защита установок в Квинане. Спенсер (Cathodic protection installations at Kwinana. Spencer K. A.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 7, 23—27 (англ.)

47167. Изоляционные покрытия и катодная защита стальных трубопроводов. 2. Расселл (Coatings and cathodic protection for steel pipelines (2). Russell G. I.), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 5, 21—24 (англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 27819.

47168. Как катодная защита действует на краски и покрытия. Прейзер, Кук, Франсис (How cathodic protection affects paints and coatings. Preiser H. S., Cook F. E., Francis W. J.), Bur. Ships J., 1957, 6, № 5, 15—18 (англ.)

Результаты испытания ряда защитных покрытий на стойкость при действии тока, создающего потен-

циал −1,0 *в* по медносульфатному электроду, показали, что виниловые краски, применяющиеся для защиты от коррозии в морских условиях, имеют удовлетворительную стойкость в течение нескольких лет при указанном потенциале. Каменноугольно-смоляные покрытия показали прекрасную стойкость, но не обладали противообрастающими свойствами. Обычные противообрастающие краски поверх этих покрытий не оказались эффективными. Спец. материалы, применяемые для изоляционных слоев под аноды, испытывались в продолжение 22 месяцев под напряжением от 1,5 до 6 *в*. Обычные морские подводные окрасочные системы на основе винила, горячего и холодного наложений не были повреждены наложенным током, в то время как эксперим. покрытие из хлорированного каучука, холодного наложения оказались поврежденными. Система виниловой окраски толщиной 0,5 *мм* дала лучшие результаты, чем то же покрытие толщиной 0,25 *мм*. Лучшими оказались неопреновое покрытие толщиной 3,2 *мм* холодного наложения, покрытие из эпоксидной смолы, армированной тканью, толщиной 1,65 *мм* — горячей и холодной сушки, покрытие из полисульфидной эпоксидной резины толщиной 1,15 *мм*. Щитовые покрытия под анодами укрепляются по краям стальными стержнями. Для ограничения выхода тока из анодов они покрываются спец. покрытием, постепенно снимаемым. Применяется для этого полихлорвиниловая паста, наносимая окунанием в горячем виде. Другим покрытием, применяемым для этой цели, было неопреновое.

В. Притула

47169. **Изучение замедлителей коррозии типа аминов. Поведение замедлителей в водном растворе. Фудзии, Арамаки** (Fujii Seiichi, Aramaki Kunitsugu), Босёку гидзюцу, Corros. Engng, 1957, **6**, № 4, 205—209 (японск.; рез. англ.)

Изучалось гидрофобное влияние алкильных и ацильных групп в молекулах замедлителей коррозии. Установлено, что в водн. р-рах наилучшими являются замедлители типа первичных или вторичных аминов, содержащие 4 органич. группы.

Из резюме авторов

47170. **Торможение атмосферной коррозии малоуглеродистой стали бензоатом Na. Сарц-Лагодный** (Über die Inhibierung der atmosphärischen Korrosion von Weichstahl durch Natriumbenzoat. Sarc-Lahodny O.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 12, 738—742 (нем.; рез. англ., франц.)

Испытание образцов стали состава (в %): C 0,06; Mn 0,34; P 0,04; S 0,05, Si следы, обернутых в пропитанную бензоатом Na (I) бумагу, в атмосфере под открытым небом и под укрытием показало, что пропитывание бумаги уже 1%-ным р-ром I обеспечивает достаточную защиту от коррозии под открытым небом. При испытании на колесе Гарднера установлено, что введение I в кол-ве 1% тормозило коррозию под действием водопроводной воды и имитирующей человеческий пот жидкости, не могло затормозить коррозию в морской воде, увеличивало защитное действие пленок смазки из машинного масла. Повышение в дистил. воде содержания NaCl приводит к скачкообразному прекращению тормозящего действия 1%-ной добавки I. Проявление защитного действия I возможно только в присутствии O_2. Защитная пленка на стали имеет характер пористой пленки Fe_2O_3, уплотняемой бензоатами Fe строения $Fe_x(C_6H_5COO)_y(OH)_z$ I, хотя и является в основном анодным замедлителем коррозии, тем не менее безопасен, т. е. при недостаточной конц-ии не вызывает точечного разъедания.

А. Шрейдер

47171. **Электрохимическое исследование защитного действия красочных пленок. Часть 1. Измерение импеданса окрашенной стали. Окамото, Мородзуми** (Okamoto Go., Morozumi Takasi), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1955, **23**, № 1, 15—18 (японск.; рез. англ.)

47172. **Опыт применения силиката натрия в качестве замедлителя коррозии в промышленных системах водяного охлаждения. Вуд, Бичер, Лоренс** (Some experiences with sodium silicate as a corrosion: inhibitor in cooling waters. Wood J. W., Beecher J. S., Laurence P. S.), Corrosion, 1957, **13**, № 11, 41—46 (англ.)

Отмечается, что эффективность силиката натрия проверена на 8 различных системах охлаждения, в которых ранее наблюдалась интенсивная язвенная коррозия (К) стали. Дозу силиката регулировали $\sim 35 \pm 5$ *м/гл*, а pH поддерживали ~ 7 путем ввода H_2SO_4. Скорость К уменьшается с течением времени вследствие образования защитной пленки и тем быстрее, чем выше конц-ия SiO_2. При вводе силиката натрия начальные язвинки неглубоки; в дальнейшем К становится равномерной. Без замедлителя К глубина очагов К растет. При pH 8,6 силикат натрия почти не тормозит коррозионный процесс, снижение pH до 7 вызывает обычное постепенное ослабление К. Повышение т-ры до 43° не оказывает существенного влияния на защитное действие силиката, которое сохраняется и при 71—88°. Mg образует с SiO_2 недиссоциированные силикаты, а также взаимодействует с силикатной пленкой, ухудшая ее защитные свойства. Защитное действие силиката сохраняется при конц-ии Mg^{2+} до 3,0 *мг-экв/л*, а при 5 *мг-экв/л* резко ухудшается. Силикат натрия тормозит и ранее начавшуюся К, т. е. защищает металл, ранее подвергшийся ржавлению. 30—40 *мг/л* SiO_2 защищает металл при содержании в воде Cl^{1-} и SO_4^{2-} до 500 *мг/л*.

А. М.

47173. **Факторы, влияющие на агрессивность охлаждающей воды, помимо ее минерализованности. Херст** (Factors other than mineral content which influence the corrosiveness of cooling water. Hurst E. H.), Corrosion, 1957, **13**, № 11, 18—22 (англ.)

При разработке мероприятий по борьбе с коррозией систем водяного охлаждения, помимо минерализованности (солесодержания) воды, необходимо учитывать ряд других факторов: контакт различных металлов, наличие слизи и деятельность микробов, грязи и волокон, мутности и взвешенных частиц.

А. Мамет

47174. **Коррозия металлических поверхностей в условиях естественного и искусственного тропического климата. Марш** (Korrosion an Metalloberflächen unter natürlichem und künstlichem Tropenklima. Marsch O.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, **8**, № 11, 688. Diskuss., 696 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены вопросы методики коррозионных испытаний, имитирующих условия влажного тропич. климата, и некоторые способы антикоррозионной защиты.

А. Шаталов

47175. **Лаборатория по исследованию металлических поверхностей. Самюэл** (Metallic surfaces research. Samuel R. L.), Corros. Technol., 1957, **4**, № 10, 354—356 (англ.; рез. франц., нем.)

Описываются структура лаборатории (Л) по исследованию металлич. покрытий, наносимых негальванич. путем, и отдельные результаты ее работы. Приводится перечень основного оборудования Л. В Л исследуются вопросы термодиффузионного хромирования и силицирования, нанесение диффузионных покрытий на Ni, Co, Cu, Mo, W и их сплавы, нанесение покрытий из Ni, Co, Cu и P из р-ров без применения электрич. тока, огнеупорные покрытия. Приводятся примеры применения усовершенствованного процесса термодиффузионного хромирования «Аркром».

И. Левин

47176. Исследование коррозии путем электрических измерений. Хендриксон (Corrosion investigation by electrical measurements. Hendrickson D.), Corros. Technol., 1957, 4, № 11, 390—393 (англ.; рез. франц., нем.)

Для быстрого установления мест коррозионных поражений поверхности магистрального трубопровода предложен метод измерения потенциала трубопровода по отношению к почве. Трубопровод имел битумное покрытие и обеспечивался катодной защитой, однако после установления 2-й линии параллельного трубопровода, изолированного бетонным покрытием, стал подвергаться усиленной местной коррозии.

А. Шаталов

47177. Применение аэрозолей для исследования процессов коррозии. Хесс (Corrosieproeven met behulp van aerosolen. Hess W.), Handel en ind., 1956, 11, № 15, 339—342; № 16, 374—376 (гол.)

См. РЖХим, 1958, 8434.

47178 К. Труды конференции по окислительным процессам (Proceedings of the Conference on oxidation processes, Amsterdam, 1954. Chem. Eng. Group Soc. Chem. Indx and Inst. Chem. Engrs. London and Chem. Eng. Group Netherlands and Roy. Netherlands Chem. Soc., Pergamon, 1954, 136 pp., 5.50 doll.) (англ.)

47179 П. Способ изготовления коррозионностойкой плакированной стали. Белиц, Дейвис (Method of making corrosion resistant clad steel. Belitz Hans G., Davis Oliver F.) [Commonwealth Engng Co. of Ohio]. Пат. США 2742691, 24.04.56

Предложен способ покрытия заготовок литой стали перед прокаткой, причем после прокатки получается плакированная сталь, имеющая равномерное покрытие толщиной $\sim$ 2,5 *мм* из коррозионностойкого металла, напр. Ni, Cr, Mo, W. Процесс плакировки состоит из следующих стадий: отливка стальной заготовки при 880—1210°; охлаждение заготовки до 177—235° в восстановительной атмосфере; газовое плакирование полученной заготовки путем соприкосновения ее с газовой смесью, содержащей газообразные карбонилы вышеуказанных металлов или парообразные р-ры некоторых карбонилов, напр. в петр. эфире или нитроксильные соединения: нитроксильные карбонилы, гидриды, алкилы металлов и др. Газовая атмосфера может быть создана путем смешивания инертного газа (He, CO_2, N_2) с парами летучего соединения металла или смешиванием жидкого металла с инертным газом. После покрытия заготовка нагревается до 550—1210°, затем подвергается черновой и чистовой обработкам давлением пропусканием через черновые и отделочные ряды валков, после чего получается защитное металлич. покрытие толщиной 0,13 *мм*.

Я. Лапин

47180 П. Способ производства листов с покрытием. Хилл (Method of producing coated sheets. Hill John W.), [The Rema Co.]. Канад. пат. 509752, 1.02.55

Способ произ-ва термо- и коррозионностойких стальных листов заключается в том, что листы помещают в контейнер для отжига, нагревают до 426,5—650°, при этом через контейнер пропускают газ для раскисления. Далее, прекращая нагрев и снижая т-ру до 370°, пропускают через контейнер пар, при этом на поверхности листов образуется голубая оксидная пленка. После снижения т-ры до 120° охлаждают листы до нормальной т-ры, извлекают их из контейнера, прокатывают на холодных вальцах и затем на листы наносят покрытие из нефтяного битума и загружают в печь с т-рой, при которой покрытие горит светящимся пламенем. Голубое оксидное покрытие при этом становится черным.

Б. Киселев

47181 П. Защита стали от коррозии фосфатированием. Эндо Хикодзо, Йсихара Сабуро, Сугахара Хидэо [Киндзоку Дзайрё Кэнкюсётё]. Японск. пат. 3462, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 6076 (англ.)]

При обработке стали в р-ре состава (в *г*): Mn и Zn (Mn/Zn = 0,25—3) 100; H_3PO_4 (в пересчете на P_2O_5) 200—300, H_2O 200—700, на ее поверхности образуется защитная пленка $Fe(H_2PO_4)_2$. Р-ция ускоряется в присутствии HNO_3, $NaNO_3$, $Ni(NO_3)_2$, $NaNO_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(ClO_3)$, нитрогуанидина или при перемешивании р-ра воздухом, содержащим 0,01—5 *г/л* NaF при т-ре 5—40°.

K. Kitsuta

47182 П. Торможение коррозии при процессе концентрирования дейтерия методом изотопного обмена. Хиски, Вайер (Corrosion inhibitors for deuterium exchange process. Hiskey Clarence F., Vier Dwayne T.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2776263, 1.01.57

Концентрирование осуществляется обменом между H_2O и D_2S в процессе противотока воды и сернистого водорода с примесью сернистого дейтерия. В горячей (100°) воде при барботировании H_2S представляется возможным заменить дорогую и дефицитную нержавеющую сталь обычной углеродистой при условии добавок замедлителей коррозии: хинолина, пиперидина, изохинолина, дубильной к-ты, фенилгидразина. Глубинные показатели коррозии составляют (в *мк/год*) при конц-иях пиперидина: 100 *ммоль* 2,5; 1 *ммоль* 37,5; 0,01 *ммоль* 37,5; 0,0001 *ммоль* 140,0; хинолина; 2,5 *ммоль* 0,63; 0,025 *ммоль* 2,5; 0,00025 *ммоль* 1,4; 0,0000025 *ммоль* 4,4.

А. Шрейдер

47183 П. Метод борьбы с коррозией при помощи замедлителей коррозии. Стейнхауфф (Method for inhibiting corrosion. Steinhauff Frederick P.) [Esso Research and Engineering Co.] Пат. США 2750339, 12.06.56

Патентуется метод борьбы с коррозией сплавов на железной основе в кислых водн. р-рах с помощью замедлителей коррозии (ЗК), отличающийся тем, что в качестве ЗК предлагается продукт р-ции получения амида путем нагревания алкиленпроизводной первичного амина и остатка, получаемого после дистилляции при пониженном давлении побочно образующихся к-т в процессе приготовления себациновой к-ты из касторового масла. Остаток этот содержит длинноцепочечные поликарбоновые к-ты; его кислотное число 140—180, а йодное число 30—80. ЗК добавляется к кислой среде в кол-ве 0,001—0,020%. ЗК может добавляться к жидкости, содержащей углеводороды, солевой р-р и к-ту. ЗК может вводиться в виде р-ра в органич. р-рителе.

И. Левин

47184 П. Замедление кислотной коррозии металлов. Такахаси [Мицубиси нихон дзюкогё кабусики кайся]. Японск. пат. 3758, 28.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 8084 (англ.)]

Коррозия металлов под действием HCl, H_2SO_4 или H_3PO_4 предотвращается при добавке к к-те фурфурола ($<1\%$), $(NH_2)_2CS$ ($<1\%$) или $(NH_2)_2CS$ и поверхностноактивного в-ва ($<0,5\%$).

K. Kitsuta

47185 П. Замедлитель коррозии, содержащий алканоилоксиуксусную кислоту и метод его использования. Калиновский (Corrosion inhibitor containing alkanoyloxyacetic acid and method of using same. Kalinowski Lester W.) [Sinclair Refining Co.]. Пат. США 2731324, 17.01.56

Материалы, используемые при упаковке металлич. изделий с целью предохранения их от коррозии (бумага, картон, ткань, дерево, фибра), обрабатываются составом с летучим замедлителем коррозии. Основной

частью состава является нелетучее связующее из тяжелых углеводородов, напр., газойль прямой гонки, остаточное цилиндровое масло (брайтсток), парафин или битум; в связующем диспергировано ~3—10% от веса состава алканоилгликолевая к-та с 8—12 атомами C в алканоильной группе, напр. лауроилгликолевая к-та. На каждые 100 *мл* воздушного пространства внутри упаковки должно приходиться ≥4,54 *г* замедлителя коррозии. М. Гольдберг

См. **также:** Р-рение и окисление в системе Ta — O 45936. Окисление: Ni-Al- и Fe-Ni-сплавов 46015, 46017; порошков Fe 46016; Ba-пленок 46018. Взаимодействие Al с HCl и H_2SO_4 46211. **см. также раздел.** *Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия* **и рефераты:** Применение: политрифторхлорэтилена 46560; фторпласта в гидролизной пром-сти 48271. Трубы из пластмасс 48704. Фторуглеродные пластики 48705. Обработка H_2O фосфатами 47201. Al-эмали 47573. Коррозия: тампонажных цементов 47604; цемента и бетона 47621, 47622. Обкладка из резины 48903—48906. Замедлители коррозии 48107, 48208. Смазки 48108—48110, 48209

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

47186. **Гигиеническое исследование воды с помощью химических тестов. Ниими, Нагано, Хамада,** Хадзука (Niimi Yoshitaro, Nagano Hideo, Hamada Yoshiki, Hazuka Nobuko), Нагоя-сирицу дайгаку якугаку-бу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1953, № 1, 43—50 (японск.)

47187. **Кулонометрическое определение окисляемости воды. Иссель** (Détermination coulométrique de l'oxydabilité d'une eau. Hissel J.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 37, 169—174 (франц.)

Метод основан на окислении пробы 0,0125 н. сульфатом Ce^{4+} с последующим кулонометрич. титрованием жидкости. Окисление проводят при 2,5-часовом кипячении пробы в колбе с пришлифованным обратным холодильником. Проверка на искусств. р-рах (глицерин, сахар, фенол) показала, что окисление не доходит до конца, но результаты определения хорошо воспроизводимы. Н. Ваксберг

47188. **Определение кремневой кислоты в воде для питания паровых котлов. Окура, Гото,** Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4,** № 3, 173—174 (японск.; рез. англ.)

47189. **Хроматографический способ идентификации и определения органических кислот в воде. Меллер, Ларсон, Леннарц** (Chromatographic identification and determination of organic acids in water. Mueller H. F., Larson T. E., Lennarz W. J.), Analyt. Chem., 1958, **30,** № 1, 41—44 (англ.)

Метод основан на сорбции органич. к-т кремневой к-той с последующей десорбцией р-рами бутилового спирта в $CHCl_3$. 1 *л* профильтрованной воды подщелачивают до pH 8—9, упаривают до ~ 30 *мл*, охлаждают, подкисляют HCl и, если нужно, центрифугируют. Органич. к-ты экстрагируют эфиром, нейтрализуют NaOH по фенолкрасному, упаривают почти досуха, подкисляют H_2SO_4, сорбируют на кремневой к-те и хроматографируют. Колонку (диам. 10 *мм*) загружают 5 *г* кремневой к-ты (препарат Mallinckrodt), смешанной с 3,5 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и $CHCl_3$. 1,0 *мл* подготовленной пробы подкисляют до pH 2, смешивают с 2 *г* сухой кремневой к-ты и количественно переносят в колонку. Слой сорбента последовательно обрабатывают чистым $CHCl_3$ и 2—5—15—35—45%-ным р-ром в нем бутилового спирта, поддерживая скорость вытекания ~ 3 *мл/мин*, и собирают вытекающую жидкость фракциями по 3 *мл*. К каждой фракции прибавляют 6 *мл* воды и титруют 0,02 н. NaOH. Идентификацию к-т производят сравнением с эталонной хроматограммой, полученной из р-ров чистых к-т — масляной, пропионовой, уксусной, муравьиной. Надежно разделяемые кол-ва 1—75 μ·*экв* каждой к-ты. Способ применялся для анализа речных вод и СВ на различных стадиях очистки. Вместе с к-тами определяются и синтетич. детергенты типа алкилсульфатов и алкиларилсульфокислот, которые вымываются в одной фракции с муравьиной к-той. Их определяют колориметрич. или объемным способом. Н. Ваксберг

47190. **Определение нефти в сточных водах нефтеперегонных заводов.**— (Determination of oil in refinery effluent waters. Report. of the Subcommittee on Refinery Effluent Water Analytical Methods, Comm. Analyt. Res., div. refining, Amer. Petrol. Inst.—), Analyt. Chem., 1958, **30,** № 1, 36—40 (англ.)

Проведено сравнение и оценка 3 методов определения: 1) измерением ИК-светопоглощения р-ра нефти в CCl_4; 2) измерением уд. веса в пикнометре; 3) улавливанием летучих погонов нефти при перегонке пробы СВ с экстрагированием бензолом оставшихся нелетучих фракций. Наиболее точным и быстрым в выполнении найден 1-й метод. Рекомендуется следующий порядок выполнения. Пробу СВ объемом 2,5 *л*, после добавления NaCl и HCl, экстрагируют 50 *мл* CCl_4 и определяют ИК-светопоглощение при длине волны 3,42—3,5 μ. Для калибровки прибора применяют ту же нефть, которая содержится в исследуемых СВ. Длительность определения ~25 мин. Н. Ваксберг

47191. **Применение мембранных фильтров при оценке качества воды, применяемой для инжекции в нефтеносные пласты. Дошер, Уибер** (The membrane filter in determining quality of water for surface injection. Doscher Todd M., Weber Leon), Producers Monthly, 1957, **21,** № 8, 33, 36—42 (англ.)

Исследованы путем фильтрования через мембранные фильтры (МФ) (размер пор 0,45 ± 0,02 μ) воды 200 источников, используемых для заводнения нефтяных месторождений. При перепаде давления 1,4 *кг/см²* скорость фильтрования устойчиво держится на уровне 1,2 *мл/см²* в сек. Проницаемость МФ близка к 14 миллидарси. Результаты измерения кинетики падения скорости фильтрования через МФ не могут быть непосредственно использованы для оценки пригодности воды для закачки в нефтеносные пласты, но они дают качеств. характеристику способности содержащихся в воде взвешенных и растворенных в-в кольматировать призабойную зону инжекционных скважин. Приведено подробное описание методики исследования воды и даны чертежи аппарата для фильтрования. В. Клячко

47192. **Влияние загрязнений на фауну и флору моря. Рейш** (Effect of pollution on marine life. Reish Donald J.), Industr. Wastes, 1957, **2,** № 5, 114—118 (англ.)

Проведение землечерпательных работ в прибрежной полосе вызывает повышение конц-ии органич. углерода в морской воде. Вскоре после начала работ увеличивалось число видов природных животных, которое затем неуклонно падало. Нормальное их число восстанавливалось через год после прекращения работ. По указанному биологич. показателю можно судить о степени загрязненности морской воды. Н. Шумская

47193. **Влияние приливов на процессы самоочищения в устьях рек. Найлс** (Dispersal of pollution by tidal movements. Niles Thomas M), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, **83,** № 5, Part 1, 1408-1—1408-18 (англ.)

Наблюдения, проведенные на реках Делавэр и Потомак, показали, что в зонах, доступных действию прилива, скорость процессов самоочищения воды является повышенной. Н. Ваксберг

47194. К вопросу о нормировании качества нефтесточных вод и условиях их спуска в реку Белую. Аскарова Я. Н., Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 89—95

СВ нефтеперерабатывающего з-да, спускаемые в р. Белую, содержат в среднем 695 *мг/л* нефтепродуктов и сильно угнетают водн. флору и фауну. Так как не выяснено, какие именно компоненты СВ обусловливают их токсичность, то нормирование качества СВ при их сбросе основано на изменении запаха воды (установлено, что при пороговом запахе нефти 0,2—0,25 *мг/л* способность реки к самоочищению и органолептич. свойства воды остаются в пределах нормы). Учитывая, что разведение заводского стока в р. Белой составляет 1 : 75—1 : 125, можно допустить спуск СВ в реку после снижения в них конц-ии нефти до 15—25 *мг/л* путем улавливания плавающих и эмульгированных нефтепродуктов. Н. Ваксберг

47195. Опыт оценки эксплуатационных запасов подземных вод для водоснабжения. Бочевер Ф. М., Львова В. Н., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 5, 22—26

Предлагается методика оценки эксплуатационных запасов подземных вод с учетом частичной сработки статич. запасов в маловодные годы и возможности восполнения их в последующие многоводные периоды. Дан пример расчета для оценки запасов воды при крупном водозаборе. И. Черников

47196. Экспериментальные данные к обоснованию предельно допустимой концентрации тиофоса в воде водоема. Малов Г. А., Гигиена и санитария, 1957, № 7, 3—9 (рез. англ.)

Приведены данные о конц-иях (в γ/*л*), в которых тиофос (I) (содержащий$\geqslant$80% диэтил-*n*-нитрофенилтиофосфата) влияет на органолептич. свойства воды: появление запаха 3; раздражающее действие на слизистые оболочки рта 6; специфич. привкус 80; цветность 100. У кроликов, получавших I с кормом в дозах: $5\cdot10^{-4}$, 10^{-2}, 1 и 5 *мг* на 1 *кг* веса, обнаружены некоторые изменения в организме лишь при дозах 1 и 5 *мг/кг*. Исследования на крысах с применением S^{35} и P^{32} показали, что нарушение обмена в-в наступает лишь при длительной даче I в дозах 0,5 *мг* на 1 *кг* веса. Конц-ия I 3 γ/*л* считается максимально допустимой в воде водоемов. Г. Вигдорович

47197. Что мы ожидаем от фторидирования воды? Рост (Was erwarten wir von einer Trinkwasserfluorietrung? Rost A.), Zahnärztl. Rundschau, 1955, 64, № 4, 83—87 (нем.)

47198. Обработка воды, забираемой из Уэст-Ханнингфилдского водохранилища.— (West Hanningfield reservoir.—), Fluid Handling, 1957, № 93, 292—300 (англ.)

Построенная в 1956 г. фильтровальная станция в Лангфорде (Англия) предназначена для очистки воды, забираемой из Уэст-Ханнингфилдского водохранилища, имеющей высокую жесткость и загрязненную СВ. После введения в воду сухих реагентов ($Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, $Al(SO_4)_3$) вода поступает на 4 параллельно работающие осветлителя типа Акселлейтор (диам. 19,6 *м*, глубина 5,6 *м*, скорость восходящего потока 3,2 *м/час*). Умягчение воды идет лучше всего при pH 10,0. Перед подачей на фильтры вода, барботируется CO_2 для снижения pH до 8,0. 8 фильтров, площадью 78 *м²* каждый, работают при скорости фильтрования 3 *м/час*. Промывка производится при продувке воздухом. В. Клячко

47199. Станция фильтрования в Ашфорде [Англия]. Таттерсалл (The Ashford Common Filtration Works of the Metropolitan Water Board. Tattersall F.), J. Instn Public Health Engrs, 1957, 56, № 4, 245—261. Discuss., 261—265 (англ.)

Станция предназначена для очистки 340 000 *м³* в сутки воды р. Темзы, которая длительное время отстаивается в водохранилище. В связи с плохим удалением фитопланктона коагулированием для предочистки воды было применено ее микропроцеживание после аэрирования. Установлены 24 микропроцеживателя (М) (диам. 3 *м*, длина 3 *м*), линейная скорость движения сетки которых может меняться в пределах 6—15 *м* в 1 мин. Промывка М производится очищ. водой под высоким давлением. Вода после М поступает на 32 медленных фильтра (90 × 33 *м* каждый), работающих при скорости фильтрования 0,168 *м/час*. Перед поступлением в контактный резервуар фильтрат хлорируется дозой до 2,5 *мг/л* Cl_2, которая устанавливается автоматически с учетом конц-ии остаточного Cl_2. В. Клячко

47200. Восстановление производительности скважин хлорированием. Гриффин (Well rehabilitation by chlorination. Griffin A. E), Water and Sewage Works, 1955, 102, № 8, 277—278 (англ.)

47201. Пять лет фосфатирования воды в Плеттенберге. Бакхаус (Fünf Jahre Phosphatzusatz zum Plettenberger Wasser. Backhaus Karl), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 24, 623—624 (нем.)

Для предотвращения коррозии стальных водопроводных труб (конц-ия свободной CO_2 17.6 *мг/л*) в воду вводилось 1,5 *мг/л* P_2O_5 в виде Na_2HPO_4 и 5 *мг/л* SiO_2 в виде Na_2SiO_3. Осмотр контрольных вставок показал отсутствие коррозии в результате образования на внутренней поверхности труб защитной пленки. В. Клячко

47202. Малогабаритные установки для обработки воды. Молнар (Vízkezelő kis berendezések. Molnár Dénes), Épületgépészet, 1957, 6, № 4, 105—115 (венг.)

Дано подробное описание малогабаритного оборудования, применяемого при различных процессах водоподготовки: обеззараживания, удаления CO_2, обезжелезнения, осаждения, коагулирования, фильтрования и умягчения. С. Типольт

47203. Передвижные водоочистные установки. Форд (American experience with «packaged» water purifying plant. Ford Eric), Water and Water Engng, 1957, 61, № 740, 445 (англ.)

Приведены результаты испытаний (при различных климатич. условиях) малогабаритных передвижных водоочистных установок (У) производительностью 2,3—46 *м³/час*. У состоят из конусообразного осветлителя (диам. до 4,3 *м*), двух параллельно работающих открытых кварцевых фильтров и резервуара фильтрованной воды (все оборудование выполнено из Al). У обслуживается 1 человеком; 3 человека монтируют У за 90 мин. Исходная вода аэрируется, смешивается с $FeCl_3$ и порошкообразным известняком и хлорируется $Ca(ClO)_2$. Осаждение взвеси заканчивается за ~ 20 мин. Шлам удаляется непрерывно. У пригодны для получения питьевой воды из загрязненных поверхностных вод. Кроме осветления и обеззараживания воды происходит ее дезактивация. При обычной работе удаляется 85% радиоактивных примесей, при спец. предварительной обработке глиной до 93%, при последующей ионитной обработке до 99,9%. А. Смирнов

47204. Влияние ураганов на процесс подготовки воды на предприятии Riegel Carolina Corp. Филлипс, Руарк, Симпсон (Effect of hurricane hazel on process water quality at Riegel Carolina. Phillips Noel R., Ruark Charles S., Simpson George J.), Tappi, 1955, 38, № 7, 125A-127A (англ.)

Описаны мероприятия, практикуемые с целью поддержания требуемого качества воды во время ураганов, вызывающих сильное повышение мутности воды реки и ее солесодержания. М. Лапшин

47205. **Сообщение о программе работ и исследованиях в области коагулирования воды, выполненных научным отделом Британской Ассоциации водопроводных станций.**— (Progress report. Research division.—), Brit. Waterworks Assoc. J., 1957, **39**, № 313, Appendix: Water Res. Assoc., 7—15 (англ.)

47206. **Обработка воды в осветлителях Гравера.** Брылка (Wasseraufbereitung mit Graver-Reactivatoren. Brylka R.), Mellinand Textilber., 1957, **38**, № 10, 1176—1177 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Применяемые в США осветлители Гравера со взвешенным слоем и встроенной камерой р-ции с механич. ажитатором позволяют снизить расход реагентов на осветление воды на 40% по сравнению с сооружениями без взвешенного слоя. Время пребывания воды в осветлителях 60—90 мин. Осветленная вода обычно содержит ≤ 10 *мг/л* взвешенных в-в. В. Клячко

47207. **Хлорирование по точке перегиба. Кол, Тейлор** (Break-point chlorination. Cole S. A., Taylor W. C.), Tappi, 1956, 39, № 11, A62, A64, A68 (англ.)

Описаны р-ции, протекающие при различных pH. Для окисления органич. в-в требуется 25—100-кратный избыток Cl_2. При последующем ионировании воды необходимо предварительное дехлорирование ее. Для предупреждения биологич. обрастаний ионитов применяется обработка их препаратом Sterimine (трихлормеламина), содержащим до 50% активного Cl. Даны указания по его применению. А. Закощиков

47208. **О перегонке воды. Гросс** (O destylowaniu wody. Gross Karol), Wiadom. elektrotechn., 1956, 16, № 4, 83—85 (польск.)

Описан рациональный метод перегонки воды и приведена схема перегонного аппарата производительностью ~20 *л/час*. K. Tuszyński

47209. **Химические реакции, протекающие при процессах горячей и холодной водоподготовки. Кейлис, Дафф, Дворин** (Chemical reactions in hot and cold treatment units. Calise V. J., Duff J., Dvorin R.), J. Amer. Water Works Assoc., 1955, **47**, № 7, 665—674 (англ.)

47210. **Обессоливание воды для питания паровых котлов. Томпсон** (Deionization of boiler feedwater. Thompson Joseph), Tappi, 1956, **39**, № 11, A42, A46, A48. Discuss., A50, A52 (англ.)

Указаны преимущества совместного Н-ОН-ионирования по сравнению с раздельным: 1) возможность снижения остаточного солесодержания до ≤0,01 *мг/л* (вместо близких к пределу 0,05 *мг/л*); 2) практич. независимость результатов обработки от колебаний состава исходной воды; 3) меньшие габариты установок; 4) малая зависимость качества фильтрата от изменения скорости фильтрования (при расчетной скорости 25 *м/час* 30%-ная форсировка не влияет вовсе; при 125 *м/час* получается вода с сопротивлением 18 *Мом*); 5) сильноосновные аниониты медленнее снижают обменную емкость во времени, не давая проскока по SiO_2; 6) сокращение времени регенерации, экономия электроэнергии и воды на отмывку загрузки. Для вод с повышенной щелочностью рекомендуется предварительное частичное Н-катионирование с последующим смешением катионированной воды с основным потоком и с дегазацией. С целью повышения рабочей обменной емкости ионитов до величин, характерных для раздельного ионирования, рекомендуется: 1) тщательный подбор по уд. весу и по гранулометрич. составу анионитов и катионитов; 2) одновременная регенерация обоих ионитов с подачей р-ра щелочи сверху вниз и р-ра к-ты снизу вверх; 3) такая же подача отмывочной воды с отводом ее через сборную систему на уровне раздела обоих ионитов. Подчеркивается важность предварительной очистки исходной воды от истинно- и коллоиднорастворенных органич. примесей во избежание снижения обменной емкости анионитов. Наибольшая современная установка совместного Н-ОН-ионирования предназначена для питания 10 котлов давлением до 120 *ат* с паропроизводительностью до 450 *т/час*; она состоит из 4 Н-катионитных фильтров диам. 3,6 *м*, 2 дегазаторов для удаления CO_2 и 6 Н-ОН-ионитных фильтров диам. 3,3 *м* с объемом загрузки по 13 $м^3$. Установка дает до 1060 $м^3/час$ обессоленной воды; работа ее полностью автоматизирована (за исключением операций регенерации, производимых вручную). О. Ленчевский

47211. **Опреснение солоноватой воды электродиализом. Уолли** (De-salting of brackish water by electrodialysis. Whalley C. H. de), Chem. Prod., 1957, **20**, № 10, 420—423 (англ.)

Описана установка периодич. действия, состоящая из одной ванны. Исходное солесодержание воды ~ 4,5 *г/л* снижалось до 400—500 *мг/л*. При производительности 4,5 $м^3/час$ уд. расход электроэнергии ~4,4 $квт\text{-}ч/м^3$, а при 0,5 $м^3/час$ ~ 1 $квт\text{-}ч/м^3$. О. Ленчевский

47212. **Преимущества вакуумного газоудаления. Маркс** (La desgasificación por vacío demuestra su adaptabilidad. Marks Robert M.), Ingeniería e ind., 1956, **24**, № 271, 100—104, 120 (исп.)

Приведены принципиальные схемы процесса, аппаратуры и габариты последней для различной производительности. Ю. Ветошкин

47213. **Значение данных химического анализа воды для теплоэнергетических установок. Губин** (Welchen Wert haben chemische Analysenergebnisse für den Kraftwerksbetrieb? Gubin A.), Mitt. Verein, Grosskesselbesitzer, 1957, № 50, 355—356 (нем.)

47214. **Равновесие системы: Fe_3O_4 — H_2O — O_2 в паровых котлах. Фрейер, Кикенберг** (Betrachtungen zum Fe_3O_4 — H_2O — O_2 — System des Dampfkessels. Freier R., Kiekenberg H.), Mitt. Verein Grosskesselbesitzer, 1957, № 50, 329—333 (нем.)

Рассматриваются равновесные системы, характеризующие условия образования защитных окисных пленок на металле: $3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2$; $Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2$; $3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2$; $2FeO + H_2O \rightleftharpoons 3Fe_2O_3 + H_2$; $Fe_3O_4 + H_2 \rightleftharpoons 3FeO + H_2O$; $Fe_3O_4 \rightleftharpoons 3FeO + {}^1/_2O_2$, и зависимость их состояния от т-ры, конц-ии H_2 и O_2 в системе. Указывается на несоответствие новейших эксперим. и эксплуатационных данных с положениями, высказанными Шпиттгербером, и на большую сложность рассматриваемых вопросов. О. Мартынова

47215. **Влияние пересыщения карбонатом кальция воды, закачиваемой в пласт на его проницаемость. Бернард** (Effect of calcium carbonate supersaturation of flood water on rock permeability. Bernard George G.), Producers Monthly, 1957, **21**, № 9, 32—36 (англ.)

При контакте с воздухом пластовой воды (ПВ), используемой для закачки в нефтеносные горизонты, конц-ия CO_2 в ПВ снижается, приводя к образованию пересыщенного р-ра $CaCO_3$. При закачке в пласт р-ра с пересыщением > 60 *мг/л* $CaCO_3$ при т-ре пласта 27—55° имеет место снижение проницаемости призабойной зоны пласта у инжекционной скважины. Рекомендуется применять закрытую систему передачи в инжекционные скважины воды, отделяемой от нефти при ее добыче. В. Клячко

47216. **Влияние примесей воды на использование ее в мясной промышленности. Гыпр** (Vliv chemického složení pitné vody v masném průmyslu. Hypr J.), Voda, 1957, **36**, № 8, 215—217 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Экспериментально установлено, что повышенная

жесткость питьевой воды, применяемой при засолке мяса, несколько тормозит проникновение соли в мясо.
А. Вавилова

47217. **Определение возможностей сброса сточных вод и опытная установка для их очистки в Бёртон-Апон-Трент. Монкер** (Sewage disposal research and the experimental pilot plant at Burton upon Trent. Moncur G.), Water and Waste Treatm. J., 1957, 6, № 10, 442—446 (англ.)

47218. **Отстаивание бытовых сточных вод. Стоунс** (The settlement of sewage. Stones T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 4, 349—362. Discuss., 362—368 (англ.)

Проведены лабор. опыты по отстаиванию СВ: необеззараженных (I) и обеззараженных (II). Обеззараживание производилось добавкой $HgCl_2$. При отстаивании II наблюдается меньшее снижение окисляемости, чем при отстаивании I. Окисляемость профильтрованных I без отстаивания выше окисляемости их после отстаивания. Окисляемость II в аналогичных условиях одинакова. Повышение т-ры от 4 до 27° не влияет на эффект снижения окисляемости II при отстаивании, но повышает его в случае I. Сделан вывод, что отстаивание СВ является не только механич., но также биохим. процессом. Опыты по коагулированию СВ показали, что при применении $Al_2(SO_4)_3$ оптимальный эффект наблюдается при pH 5. Коагулирование CaO и H_2SO_4 дозами 150—200 *мг/л* после 18 час. отстаивания показывает снижение эффекта очистки вследствие подавления деятельности микроорганизмов. При коротком периоде отстаивания этот эффект не наблюдается. Перемешивание воды при коагулировании $Al_2(SO_4)_3$ ускоряет и улучшает эффект очистки; при применении CaO и H_2SO_4 этот эффект не наблюдается. Установлено, что при 18-часовом отстаивании СВ наблюдается следующее снижение конц-ии Fe, Cr и P (в %): без коагуляторов (соответственно) 63; 22; 30; с добавкой CaO (400 *мг/л*): 97, 49, 88; с добавкой $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (400 *мг/л*): 97; 63; 94; H_2SO_4 существенного влияния не оказывает.
Н. Ваксберг

47219. **Новые исследования по влиянию синтетических детергентов на обработку воды и сточных вод. Мосс** (Continuing research related to detergents in water and sewage treatment. Moss H. V.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1107—1113 (англ.)

Обзор. Библ. 15 назв.
С. Конобеев

47220. **Синтетические детергенты и коммунальное водоснабжение. Сойер, Рикман** (Synthetic detergents and public water supplies. Sawyer Clair N., Ryckman Devere W.), J. New England Water Works Assoc., 1957, 31, № 3, 261—276 (англ.)

В настоящее время свыше 50% моющих средств, применяемых в США в домашнем хозяйстве, составляют синтетич. детергенты (СД), главным образом (80%), анионоактивного типа. Эти в-ва загрязняют открытые водоемы и не удаляются из воды при коагуляции обычными коагулянтами. Исследование процесса биохим. окисления анионоактивных СД (алкилбензолсульфокислот) показало, что они быстро разрушаются энзимами и микроорганизмами, способными окислять метильные группы в карбоксильные. Третичные алкилбензолсульфокислоты бактериями разрушаются не полностью.
В. Клячко

47221. **Выпуск сточных вод в подземные водоносные горизонты. Крон, Мак-Гон, Готас. Дискуссия. Стоун** (Direct recharge of ground water with sewage effluents. Krone R. B., McCauhey P. H., Gotaas H. B. Discussion. Stone Ralph), J. Sanit. Engng Div. Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1957, 83, № 4, 1335—1—1335—25; № 6, Part 1, 1466—7—1466—8 (англ.)

Опыты по выпуску предварительно обработанных бытовых СВ в подземные водоносные горизонты показали целесообразность этого мероприятия. Выпуск производился в ограниченный водоносный слой толщиной 1,5 *м*, залегающий на глубине 29 *м*. Отбор проб для контроля производили из 23 скважин. Бактериальные загрязнения распространяются на ~30 *м* в направлении движения грунтовых вод и на ~20 *м* в других направлениях. Для устранения загрязнения скважин (после 7—9 дней работы) применялось хлорирование с последующим контактом и откачкой воды из скважины. Выпуск промышленных СВ, содержащих вредные растворенные примеси, не рекомендован.
А. Смирнов

47222. **О биологическом фильтровании. Станбридж** (Thoughts on biological filtration. Stanbridge H. H.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 3, 270—280. Discuss., 280—289 (англ.)

Рассмотрен механизм процесса и основные факторы, влияющие на работу биофильтров: время пребывания СВ, т-ра, вентиляция, частота дозирования СВ.
О. Болотина

47223. **Станция очистки сточных вод в Стуфвилле (Онтарио), построенная с учетом возможности ее дальнейшего расширения. Хайси, Баррингтон** (Stouffville's Sawage Plant is planned for expansion. Hisey J. D., Barrington M. G.), Municip. Utilities Mag., 1957, 95, № 9, 29—31, 61—62 (англ.)

47224. **Проект станции очистки сточных вод в Дир-Айленде (Бостон, США) производительностью 1 300 000 *м³* в сутки. Косгров** (343-MGD Deer Island plant is part of $65-million construction program. Cosgrove Martin F.), Wastes Engng, 1957, 28, № 10, 530—533, 581—582 (англ.)

Предусмотрена механич. очистка СВ, включающая следующие основные сооружения: 8 прямоугольных отстойников (75 × 30 × 3 *м*) со временем пребывания СВ 1 час (удаление 45% грубодисперсных примесей, 90 *т* в сутки); 4 илоуплотнителя (диам. 17 *м*); 3 метантенка объемом 24 000 *м³* каждый, работающие с нагрузкой 117 *кг/м³* в месяц. Общая продукция газа 40 000 *м³* в сутки. СВ, прошедшие очистку, сбрасываются в море.
М. Лапшин

47225. **Снижение загрязнения промышленных сточных вод в штатах Огайо и Индиана. Пул, Миллер** (A broad picture of industrial waste pollution abatement. Poole Blucher A., Miller Perry E.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1155—1160 (англ.)

47226. **Химическая очистка сточных вод. Клар** (Die Chemie hilft der Wasserwirtschaft. Klaar Ulrich), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 21, 496—498 (нем.)

Приведены данные о потреблении воды некоторыми видами пром-сти и о возможных методах хим. очистки образующихся СВ.
М. Лапшин

47227. **Сброс в море золы силовых станций. Харвуд, Вильсон** (An investigation into a proposal to dispose of power-station ash by discharging it into the sea at low water. Harwood Frank Lester, Wilson Kenneth Charles), Proc. Instn Civil Engrs, 1957, 8, Sept., 53—70 (англ.)

Описана схема сброса: зола смешивается с использованной охлаждающей водой и спускается в море ниже линии отлива. Способ признан целесообразным.
А. Смирнов

47228. **Очистка сточных вод, содержащих растворимые масла. Мак-Кланг** (The disposal of soluble oil wastes. McClung E. E.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 3, 196—198 (англ.)

СВ собирают в приемник с мешалкой и добавляют $Al_2(SO_4)_3$ в дозах 3,75 *г/л*. Перемешивают 1 час и оставляют на 24 часа. Отделяют верхний масляный

слой, который обезвоживают центрифугированием. К остающемуся водн. слою добавляют известковое молоко из расчета 1,87 *г/л* $Ca(OH)_2$, перемешивают 1 час и отстаивают 24 часа. Осаждающаяся $Al(OH)_3$ практически полностью удаляет масла, содержавшиеся в СВ. М. Пасманик

47229. **Экстракция ионов металлов органическими растворителями при обработке промышленных сточных вод. Льюис** (Liquid-liquid extraction for ion exchange recovery or treatment of industrial wastes. Lewis C. J.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 5, 137—141 (англ.)

Описан метод экстракции урана из водн. р-ров при помощи органич. фосфатов, растворенных в керосине. При коротком контакте (2 мин.) органич. р-рителя с водн. слоем катион урана переходит из водн. фазы в органич., образуя комплексные соединения с фосфатами; одновременно эквивалентное кол-во ионов водорода переходит из органич. фазы в водн. Так как коэф. распределения сильно зависит от pH р-ра, то, изменяя последний, можно перевести уран из органич. фазы в водн. Таким образом производится регенерация органич. р-рителя. При этом конц-ия урана может быть повышена (в практич. условиях) в ~40 раз. В качестве экстрагентов для катионов применяются: 2-ди-(этил-гексил)-фосфорная, додецилфосфорная и изооктилфосфорная к-та; для анионов — вторичные и третичные амины. В настоящее время изучается возможность применения экстракции для извлечения Cu^{2+} и Zn^{2+} из шахтных вод, а также для выделения Cd^{2+} и Ni^{2+}. К преимуществам метода экстракции (по сравнению с ионированием) относятся: большее разнообразие свойств применяемых экстрагентов; меньшая чувствительность к наличию загрязнений; легкость контроля; компактность установок. Важнейший недостаток процесса — неизбежность потерь экстрагентов вследствие их растворимости в воде. С. Конобеев

47230. **Применение высоконагружаемых аэротенков для очистки сточных вод тонкой химической промышленности. Драйден, Баррет, Киссингер, Эккенфелдер** (High-rate activated sludge treatment of fine chemical wastes. Dryden F. E., Barrett P. A., Kissinger J. C., Eckenfelder W. W., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1956, 28, № 2, 183—194 (англ.)

Применение биофильтров для обработки СВ от произ-ва антибиотиков не дало положительных результатов: сооружения зарастают и выходят из строя. Показана принципиальная возможность очистки СВ в аэротенках с последующим аэробным сбраживанием избыточного активного ила (АИ). Увеличение нагрузки на аэротенк может быть достигнуто при повышении конц-ии АИ до 3—4,5 *г/л*. В этих условиях при сокращении времени аэрирования с 5 до 2,5 час. эффект снижения БПК достигал 83—93%. 4—6-дневное аэробное сбраживание избыточного АИ снижало в нем конц-ию взвешенных в-в на 55—60% при снижении конц-ии летучих в-в на 25% в сутки. Потребление O_2 АИ составляло 14 *мг/л* в час на 1000 *мг/л* летучих в-в АИ. С. Конобеев

47231. **Биохимическая очистка сточных вод от производства сульфит- и крафт-целлюлозы. Пирман, Бернс** (Activated sludge treatment of kraft and neutral sulfite mill wastes. Pearman Ben V., Jr, Burns Oliver B., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1145—1154 (англ.)

Описана станция для очистки ~52 000 *м³/сутки* СВ. ~33 000 *м³/сутки* СВ, имеющих БПК 210 *мг/л*, ХПК 900 *мг/л*, pH 9—10 и содержащих 800 *мг/л* грубодисперсных примесей (ГДП), поступает в радиальный отстойник (диам. 30 *м*), рассчитанный на время пребывания 2 часа. ~19 000 *м³/сутки* СВ от процессов отбелки, имеющих БПК 170 *мг/л*, pH 3,5—4,5 и содержащих 75 *мг/л* ГДП, поступает, минуя отстойник, в смеситель для смешения с отстоенными СВ. Туда же подаются для подпитки соли аммония (190 *кг/сутки* N) и фосфаты (45 *кг/сутки* P). Смесь СВ подается в 2 аэрационных канала (ширина 7,7, глубина 4,5 *м*), концентрически окружающих вторичные отстойники (диам. 53 *м*). После 3 час. аэрирования при конц-ии активного ила (АИ) 2500 *мг/л* и расходе воздуха 200 *м³/мин*, СВ поступают во вторичные отстойники со временем пребывания 2 часа. Кол-во циркулирующего AU ~15 000 *м³/сутки* при конц-ии сухого в-ва 9—10 *г/л*. Избыточный АИ в кол-ве 370 *м³/сутки* отводится частично в регенератор объемом ~1060 *м³*, частично в первичный отстойник. АИ в регенераторе продувается воздухом и хранится на случай возможной гибели АИ в аэротенках при внезапном изменении режима СВ. В результате очистки СВ достигается снижение БПК на 75—80%, ХПК на 50%, ГДП на 85—90%. Иловой индекс колеблется в пределах 70—250. Темно-коричневая окраска не снижается в процессе очистки. В процессе эксплуатации обнаружились явления, затрудняющие работу. Быстрое изменение pH с 7 до 9 может привести к гибели АИ в аэротенках. Так же действует избыточный хлор, содержащийся в СВ от процессов отбелки. Поэтому необходимо тщательное перемешивание хлорсодержащих СВ с остальными ОВ, обладающими значительной хлоропоглощаемостью. С. Конобеев

47232. **Установка для биохимической очистки сточных вод предприятия Sonoco Products Co. Ривс** (Sonoco Products Co. s bio-oxidation plant. Reaves B. M.), Paper Ind., 1955, 37, № 7, 634—637, 688 (англ.)

Приведена схема оборотного использования воды и описана установка (производительность 4500 *м³/сутки*) для очистки СВ предприятия, выпускающего бумагу для шпуль текстильной пром-сти и гофрированный картон. Биохим. очистка дала хорошие результаты. Е. Гурвич

47233. **Биологическое исследование сточных вод от производства крафт-целлюлозы. Бертье, Фурнье, Легран** (Étude du comportement biologique des différentes fractions d'un effluent d'usine Kraft. Berthier R., Fournier M., Legrand A.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 4, 417—422 (франц.)

Приведены результаты лабор. определения токсичности в отношении рыб и водн. микроорганизмов щелоков, образующихся при переработке сосны, ольхи и соломы и СВ от выработки скипидара. Н. Ваксберг

47234. **Исследование отработанных сульфитных щелоков. V. Использование прудов и почвенной фильтрации при сбросе. Висневский, Уайли, Льюк** (Spent sulphite liquor studies. V. Ponding and soil filtration for disposal of spent sulphite liquor in Wisconsin. Wisniewski T. F., Wiley A. J., Lueck B. F.), Tappi, 1956, 39, № 2, 65—71 (англ.)

Рассмотрено применение прудов-накопителей и приведены результаты исследований по биохим. окислению на опытных почвенных фильтрах. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 34660. Л. Михеева

47235. **Снижение нагрузки по БПК на водоем, вызываемой сбросом сточных вод предприятия Southern Corporation, путем улучшения регенерации отходов производства. Уэтерхорн** (Reduction of biochemical oxygen demand load from the mill of Southern Corporation by balancing and improving the recovery system. Wetherhorn David), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, 18, № 8, 48, 50 (англ.)

47236. **Методы обработки сточных вод молочных заводов в Пенсильвании. Сиберт** (Pennsylvania

milk waste treatment methods. Siebert C. L., Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 9, 1038—1041 (англ.)

Одной из помех при очистке СВ в аэротенках является загнивание возвратного ила во вторичных отстойниках и подводящих каналах. При сокращении времени пребывания ила во вторичных отстойниках наблюдается чрезмерный вынос нестабильного активного ила и септич. разложение его в водоеме. Образование в аэротенках «молочного камня» является причиной забивки фильтросов. Применение других распределительных устройств для подачи воздуха связано или с уменьшением коэф. растворения O_2 в воде или с увеличением эксплуатационных затрат. По сравнению с биофильтрами аэротенки менее чувствительны к сезонным температурным изменениям. Несмотря на то, что в проектах для очистки СВ молочных з-дов предусматривалось использование метантенков, последние после их строительства редко пускались в эксплуатацию. Вопрос анаэробного сбраживания СВ молочных з-дов требует дополнительного исследования. С. Конобеев

47237. Задачи очистки сточных вод молочной промышленности. Людвиг (Das Klärproblem des Molkereiabwassers. Ludwig Johannes), Dtsch. Milchwirtsch., 1955, 2, № 8, 183—184 (нем.)

47238. Очистка сточных вод сезонно-работающих предприятий. Кола (Le traitement des eaux résiduaires d'industries saisonnières. Colas R.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 37, 184—185 (франц.)

Для предприятий с сезонным характером работы (сахароваренные, крахмальные, консервные з-ды) рекомендуется вести осветление СВ в прудах-отстойниках с регулярным и равномерным сбросом их в реки. Н. Ваксберг

47239. Новые способы использования сточных вод, образующихся при переработке сельскохозяйственных продуктов. Филгейрас (Novo processo para utilização das águas residuais das indústrias agrícolas. Filgueiras Gabriel), Brasil açucareiro, 1955, 46, № 4, 96—98 (порт.)

Обзор по вопросу использования для орошения с.-х. участков СВ винодельческой и сахарной пром-сти. И. К.

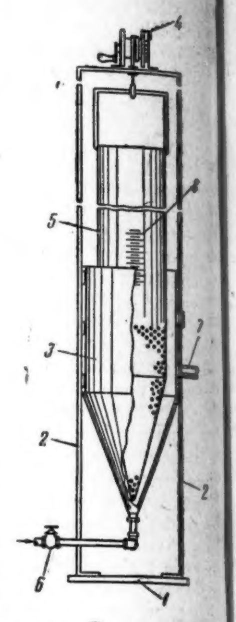
47240. Исследование по очистке сточных вод дрожжевых и пивоваренных заводов. Вольский (Badania nad oczyszczaniem ścieków drożdżowni i zakładów piwowarsko-słodowniczych. Wolski Tomasz), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz., 1956, 6, № 2, 54—108 (польск.; рез. русск., нем.)

Лабораторными и полупроизводственными опытами установлено, что анаэробное сбраживание является лучшим способом очистки сильно загрязненных СВ дрожжевого произ-ва. Оптимальные условия: т-ра 30—35°; продолжительность 3—4 суток; содержание анаэробного ила ~20 об. %. Достигнуто снижение БПК на 70%. Доочистка СВ возможна совместно с другими СВ на полях орошения. Очистку СВ пивоваренных з-дов рекомендуется вести на двухступенчатых полях орошения. Снижение БПК до 90% (остаточное БПК 47 *мг/л*). Библ. 45 назв. Г. Ошмян

47241. Очистка сточных вод исследовательской лаборатории General Electric Company. Лукас, Оттавэй (Liquid wastes control at the General Electric Company Research Laboratory. Lukas V. de P., Ottaway H. M.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 10, 1166—1173 (англ.)

47242 П. Химический дозатор инфильтрационного типа. Муди (Infiltration type chemical feeder. Moody Ray H.). Пат. США 2761562, 4.09.56

Дозатор, предназначенный для растворения и дозирования кусковых реагентов, состоит из основания 1, несущего две вертикальные стойки 2, на которых укреплен цилиндр 3 с конич. днищем. В верхней части 2 соединены горизонтальной полосой, на которой установлена лебедка 4. В 3 опущен цилиндр 5, перфорированный в нижней части и прикрепленный тросом к 4. Реагент, подлежащий растворению, загружается в 5. Вода подается через вентиль 6; полученный р-р отводится по трубе 7. При постоянном положении 5 и постоянном расходе воды конц-ия и расход р-ра реагента постоянны. Для изменения конц-ии р-ра изменяется глубина погружения 5, отмечаемая шкалой 8. Л. Фальковская



47243 П. Дозатор. Шалс (Chemical feeders. Schulse Herman E.). Пат. США 2767846, 23.10.56

Дозатор предназначен для дозирования в напорный трубопровод небольших кол-в медленно растворяющихся реагентов, применяемых для стабилизации или умягчения воды. В отличие от обычных шайбовых дозаторов он имеет съемный стеклянный баллон для загрузки дозируемых реагентов и щелевую дренажную насадку, препятствующую уносу нерастворившихся кусков реагентов из баллона дозатора в трубопровод. В. Клячко

47244 П. Очистка сточных вод. Хейман (Purification of waste water. Heymann Hans). Пат. США 2770593, 13.11.56

Предложена совмещенная конструкция горизонтального первичного отстойника, камеры р-ции и горизонтального вторичного отстойника, предназначенная для обработки кислых СВ. В установке используется принцип механич. вибрации всей массы воды, ускоряющей процесс осаждения грубодисперсных примесей. Вибрация должна быть достаточно мягкой, чтобы избежать турбулентного перемешивания. Расчетные скорости протоков СВ в отстойнике в этом случае могут быть увеличены с 3—5 до 200—300 *мм/сек*. В камере р-ции, жестко соединенной с вторичным отстойником, помимо общей вибрации, осуществляется перемешивание СВ мешалкой, снабженной вибрирующими лопастями. В конце первичного отстойника при впуске СВ в камеру р-ции помещен водослив упругой конструкции. По мере понижения или повышения конца водослива, вызываемого колебаниями расхода СВ, автоматически регулируется подача реагентов в камеру р-ции. Вибрация обеспечивает также сползание осадка в отстойниках, имеющих небольшой уклон дна, в сторону, противоположную движению жидкости, и затем в отдельные иловые камеры, находящиеся за пределами отстойников. Вибрация осуществляется механически с помощью вращения шкивов с неравномерной массой. С. Конобеев

47245 П. Флотация минеральных масел, содержащихся в сточных водах. Бойд, Фишер, Уилер (Flotation of hydrocarbon impurities. Boyd Thomas F. G., Fischer Paul W., Wheeler Robert T.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2759607, 21.08.56

Флотацию рекомендуется проводить в присутствии: 1) Na-соли продукта р-ции моноолеата маннита с 5 молями монохлорбензолсульфокислоты; 2) NH_4-соли продукта р-ции монолаурата сорбита с 5 молями CH_2ClCO_2H; 3) Na-соли продукта р-ции монопальмитата сорбита с 5 молями $C_2H_4ClCO_2H$. Л. Пашковская

47246 П. Разрушение эмульсий фильтрованием. Дейк (Separation of emulsions by filtration. Dijck Willem Johannes Dominicus Van) [Shell Development Co.]. Пат. США 2758720, 14.08.56

Для разрушения эмульсий типа нефти в воде, какими являются, напр., СВ нефтеперерабатывающих з-дов, последовательно пропускают их сначала через серию сит с отверстиями 0,075—1,75 *мм*, выполненных из материала, хорошо смачиваемого водой. Эмульгированное в-во остается на поверхности сит, а освобожденная от него вода собирается в пространстве под ситами. При определенном наклоне сит конц. эмульсия стекает по их поверхности и поступает на другую серию сит из материала, хорошо смачиваемого эмульгированным в-вом. При этом на ситах задерживается вода, которая возвращается для повторной обработки на первую серию сит. Освобожденное от воды эмульгированное в-во отводится из под сит в виде конц. продукта. Толщина слоя эмульсии на ситах должна быть в пределах 2,5—50 *мм* во избежание попадания отфильтрованного в-ва в фильтрат при более высоком гидростатич. давлении. С. Конобеев

47247 П. Способ и аппарат для сбраживания осадков сточных вод совместно с твердыми органическими отбросами (Fremgangsmåde o apparat til forgaering af spildevandsslam sammen med dagrenovation, planteaffald eller lignende faste, organiske stoffer) [Dano Ingeniørforretning og Maskinfabrik Ingeniør Kaj Petersen's Fond]. Датск. пат. 83205, 29.07.57

Осадок СВ перемешивают с неизмельченными твердыми отбросами и подвергают аэробному термофильному сбраживанию. Приток воздуха регулируют так, чтобы за счет выделяющегося при сбраживании тепла происходило испарение влаги осадка. В процессе сбраживания крупный материал подвергается дополнительному отделению. Для проведения процесса рекомендуется аппарат, представляющий собой вращающийся горизонтальный цилиндр, снабженный на одном конце тонким ситом, и имеющий приспособление для подачи воздуха. Передвижение осадка вдоль цилиндра осуществляется посредством бесконечного винта. М. Тойкка

См. также: Анализ: обработка данных анализов природных вод 46322; Mg^{2+} 46379, 46380; Ca^{2+} 46382; V 46393; Fe^{3+} 46400, 46401; PO_4^{3-} 46413; F^- 46417, 46418, 46440; жесткость 46437. Св-ва примесей: оптические св-ва гуматов 46082; растворение $CaSO_4$ 46239. Физ.-хим. основы технологии: сорбция радиоизотопов гидроокисью Al 46146. Внутрикотловые процессы: растворимость твердых в-в в перегретом паре 45929. Иониты: обзор 46162; противоточная регенерация фильтров 48364. Коррозия: защита сетей холодного и горячего водоснабжения 47132; поведение замедлителей коррозии в р-ре 47169. Аппаратура и к.-и. приборы: водомеры 47071, 47096. Реагенты: алюминаты Ca 46200

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

47248. Сведение принципов техники безопасности в развернутую программу. Кэрнс, Барша (Integration of safety principles into a development program. Cairns R. W., Barsha Jack), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 10, 1728—1730 (англ.)

Составление инструкции по технике безопасности (ИТБ) начинается в лаборатории, где ведется работа с хим. соединениями, применяемыми в произ-ве. Перед пуском опытной установки также составляется ИТБ. ИТБ для промышленной установки составляется по данным, полученным при проведении опытов. И. Лекае

47249. Техника безопасности при дистилляции. Сет (Safety hazards in distilling. Seth George L.), Spirits, 1955, 22, № 4, 15, 18, 20, 28, 29 (англ.)

47250. Исследования по обнаружению токсических веществ с помощью сорбционных методов. Хаглунд, Силлен (Studies on the detection of toxic agents with sorption methods. Haglung Herman, Sillén Lars Gunnar), Svensk kem. tidskr., 1957, 69, № 9, 440—452 (англ.)

Обзор методов идентификации и быстрого определения в воздухе токсич. в-в (применение реактивной бумаги, индикаторных трубок, физ., физиологич. методы и др.). Указаны основные требования, предъявляемые к приборам. Подробно описаны виды и случаи применения индикаторных трубок с силикагелем (одно- и многослойные), методы отбора проб воздуха (удобен велосипедный насос), методы нанесения реагента на силикагель, обработка сорбента и др. В ряде случаев рекомендовано применение активированного угля. Указаны методы анализа токсич. в-в в твердых и жидких материалах, одежде, пище, воде и др. Библ. 32 назв. Т. Соловьева

47251. Интоксикация некоторыми вредными промышленными веществами. III. Конивер (Despre intoxicaţiile cu unele produse toxice industriale. III. Coniver S.), Rev. chim., 1955, 6, № 11, 613—615 (рум.; рез. русск.)

Приведены предельно допустимые конц-ии, а также признаки отравления NH_3, H_2S, SO_2, NO_2, NO, N_2O, CO и CO_2. Перечислены меры профилактики и первой помощи. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 11922. Я. Матлис

47252. Радиоактивное заражение. Мияко, Кагаку когё. Chem. Ind (Tokyo), 1955, 6, № 4, 319-321 (японск.)

47253. Проблемы техники безопасности и гигиены труда при работе с радиоактивными изотопами. Северский (Zagodnienia bhp podczas pracy z izotopami promieniotwórczymi. Siewierski Jerzy), Hutnik (Polska), 1956, 23, № 4, 172—175 (польск.)

Кратко рассмотрены действие радиоактивных в-в на организм и средства защиты. J. Chodkowski

47254. Возможность радиоактивного облучения при использовании рентгеновских лучей дифрактометра. Мак-Лафлин, Блац (Potential radiation hazards in the use of x-ray diffraction equipment. McLaughlin I. E., Jr, Blatz Hanson), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart, 1955, 16, № 2, 108—112 (англ.)

Проведено инструментальное обследование и дозиметрия общего спектра облучения на 8-ми рентгеновских спектрографах [35—50 *кв* и 10—40 *ма*], использовавшихся в лабораториях. Установлено, что условия эксплуатации не соответствовали существовавшим правилам безопасности для промышленного использования рентгеновских лучей (безопасный уровень 12,5 *мрентген/час* по рекомендациям Международной комиссии радиологич. защиты 1950 г.), что в ряде случаев приводило к ожогам пальцев рук спектроскопистов. Применительно к обследованным установкам лучшим способом защиты признано экранирование.

Предложены разные способы экранирования дифракционного оборудования. Библ. 5 назв. Л. Еловская

47255. Гигиеническая оценка радиоактивного стронция как фактора загрязнения внешней среды. Марей А. Н. Мед. радиология, 1957, 2, № 5, 89—95 (рез. англ.)

Установлено, что источником загрязнения внешней среды Sr^{90} являются испытания атомного оружия и неправильное удаление радиоактивных отходов. В процессе миграции Sr^{90} в атмосфере, открытых водоемах и почве важную роль играют биологич. системы, особенно водн. организмы, способные концентрировать радиоактивные в-ва, в частности Sr^{90}. В тело человека Sr^{90} попадает главным образом с пищей, претерпев на пути из внешней среды процесс многократного концентрирования. Дана оценка существующих уровней загрязнения внешней среды Sr^{90} и уровней доз излучения от него. Подчеркнуто, что продолжение испытаний атомного оружия поведет к превышению безопасных уровней излучения. Г. Аврунина

47256. Загрязнение почвы дымовыми газами. Клевин, Уэйнстейн, Гаррис (Ground level contamination from stack effluents. Klevin P. B., Weinstein M. S., Harris W. B.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, 17, № 2, 189—192 (англ.)

Проведено исследование почвы местности, где расположены три з-да по переработке U. В почве исследовалась зависимость градиента конц-ий U от глубины и расстояния в различных направлениях от источника загрязнения. Результаты исследований по отдельным з-дам сопоставлялись между собой с учетом метеорологич. обстановки. На з-де А, работавшем с 1947 г. по 1954 г., производились сушка, размол и расфасовка урановой руды. Унос U составлял $8 \cdot 10^5$ *μг/м³* воздуха при расходе его 100 *м³/мин* в течение ~35 час. в неделю, что за 7 лет составило ~50 *т* U. З-д В по переработке урановой руды в U находится в эксплуатации с 1942 г. Данные анализов воздуха показали, что за время эксплуатации з-да в воздух было рассеяно ~18,5 *т* U. На з-де С производилась переработка UO_2 в UF_4 и далее в UF_6; за время эксплуатации з-да в воздух улетучилось ~52 *т* U. Результаты исследований показали, что содержание U в почве во много раз превышает его естественное содержание (3—9 *μг/г*). О. Мартынова

47257. Радиоактивные вещества с точки зрения пожарной безопасности. Лосон (The fire hazards of radioactive materials. Lawson D. I.), Instn Fire Engrs Quart., 1957, 17, № 27, 211—224 (англ.)

Установлено, что радиоактивные в-ва (РВ) не представляют опасности в пожарном отношении. Однако во время пожара они могут, переходя в газообразное или распыленное состояние, загрязнять окружающую среду, обусловливать внешнее облучение или попадать внутрь организма. В этом направлении рассмотрены свойства РВ, особенности применения РВ в пром-сти, ядерных реакторах, исследовательских учреждениях, а также вопросы транспортировки РВ. Приведен ряд рекомендаций и общих правил для работников пожарной охраны в случае аварий и пожаров на атомных предприятиях. Рассмотрен вопрос о страховании таких учреждений. Г. Аврунина

47258. Косвенное влияние психогенных факторов на выделение радона при дыхании. Мартин, Ковар (Indirect effects of psychogenic factors on the elimination of radon in the breath. Martin E. J., Kovar G. J.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 14—16 (англ.)

Исследовано содержание Rn в выдыхаемом воздухе у работника радиевого произ-ва с установившимся высоким уровнем Ra в теле, но практически здорового. Установлено, что в состоянии эмоциональной активности при бодрствовании объем выдыхаемого воздуха значительно варьировал, это сопровождалось частыми периодами неустойчивости выдыхаемого кол-ва Rn. В состоянии гипнотич. сна колебания выдыхаемого кол-ва Rn были незначительны. Г. Аврунина

47259. Исследования промышленных отравлений свинцом. VIII. 1. Содержание свинца в воздухе. Хориути, Ида, Имамура, Кобаяси, Итаку. 2. Результаты лабораторных тестов при работе с Pb. Хориути, Ида, Ёсида, Суэкане, Вада (Horiuchi Kazuya, Ida Naomi, Yoshida Yutaka, Suekane Mikio, Wada Nozomu, Imamura Yoshimi, Kobayashi Kotaku), Игаку то сэйбуцугаку, Med. and Biol., 1954, 33, № 4, 165—168; 1955, 35, № 6, 230—234 (японск.)

Часть VII см. РЖХим, 1957, 10687.

47260. Определение паров четыреххлористого кремния ($SiCl_4$) в воздухе Нифонтова М. В. Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 27—28

Метод определения $SiCl_4$ (I) основан на его способности легко гидролизоваться в жидких средах с образованием H_2SiO_3 (II) и HCl. I определяется по кол-ву выделившейся II. II определяется по р-ции образования желтого кремнемолибденового комплекса и восстановления его до «молибденовой сини». Коэф. пересчета II на I 6,05. I поглощается в 3 поглотительных приборах (1-й и 3-й поглотители Петри, 2-й поглотитель с пористой пластинкой № 1 или № 2) с 10 *мл* поглотительного р-ра [2%-ный р-р $(NH_4)_2MoO_4$ в 1%-ной (по объему) (CH_3COOH] в каждом. Воздух протягивают со скоростью 30 *л/час* до появления желтого окрашивания в первом поглотителе. 1—5 *мл* пробы вносится в колориметрич. пробирки. Одновременно строится стандартная шкала с содержанием от 0,002 до 0,01 *мг* Si, объем жидкости доводится до 5 *мл* поглотительным р-ром, взбалтывается и оставляется на 15 мин. Во все пробирки проб и эталоны добавляется по 0,5 *мл* 10%-ного р-ра виннокаменной к-ты, взбалтывается, оставляется на 5 мин., добавляется по 1 *мл* насыщ. на холоду р-ра Na_2SO_3, снова взбалтывается и помещается в кипящую водяную баню на 5 мин. Пробирки охлаждаются и колориметрируются. Т. Соловьева

47261. Новые предложения по испытанию на отсутствие ядовитости эмалированных предметов обихода. Петцольд, Ланге (Vorschläge für eine Neufassung der Giftfreiheitsprüfung emallierter Gebrauchsgegenstande. Petzold Armin, Lange Ingeborg), Silikattechnik, 1955, 6, № 4, 153—157 (нем.)

47262. Очистка помещений, загрязненных органическими соединениями ртути. Тубина А. Я., Научн. работы хим. лабор. Горьковск. н.-и. ин-та гигиены труда и профболезней, 1957, сб. 6, 29—32

Для очистки производственных помещений от диэтилртути рекомендуется применять 4%-ный р-р мыла в 5%-ном р-ре соды, нагретый до 60—70°. Р-р наносится щетками на загрязненные поверхности и перетирается до получения пены, после чего смывается горячей водой из брандсбоя. Эффективность очистки в среднем 99,9% (при наличии примесей в виде металлич. Hg — на 5—15% ниже). Хорошие результаты дает также применение 2—4%-ного р-ра мыла в 5%-ном р-ре соды с подачей под давл. 2 *атм*. Т. Бржевская

47263. Профессиональное отравление вследствие вдыхания антипаразитарных органических соединений ртути. Деробер, Маркус (Intoxication professionnelle par inhalation de composé organique mercuriel antiparasitaire. (Dérobert L., Marcus O.), Ann méd. légale et criminol., 1956, 36, № 6, 294—296 (франц.)

Описан случай острого отравления, наступившего после вдыхания пыли метоксиэтилмеркурсиликата, содержащего 1,5% Hg и 0,7% Si. У пострадавшего установлен острый нефрит, редко наблюдаемый при отравлениях ртутьорганич. соединениями. Болезнь приняла хронич. форму и сопровождалась нарушениями психич. функций. С. Яворовская

47264. **Определение предельных углеводородов в присутствии непредельных и ароматических в воздухе. Сендерихина Д. П.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 8, 29—30

Метод основан на сжигании предельных углеводородов (УВ) до CO_2 при красном калении платиновой спирали с последующим поглощением CO_2 р-ром $Ba(OH)_2$ и обратным титрованием HCl. Аром тич. и непредельные УВ поглощаются и удаляются очистительной системой, состоящей из нитрационной смеси и р-ра $Hg(NO_3)_2$. Определение предельных УВ производится сжиганием на упрощенном газоанализаторе ТГ-5а. Т. Соловьева

47265. **Гигиена в нефтяной промышленности. Пабст** (Industrial hygiene in the petroleum industry. Pabst A. C.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 5, E2, E3, E6, E8 (англ.)

47266. **К вопросу о санитарных условиях труда на заводе, перерабатывающем сернистую нефть, и заболеваемости рабочих этого завода. Копанев А. И.,** Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 61—68

В воздухе рабочих помещений з-да по переработке сернистой нефти в 1949—1950 гг. обнаружен H_2S (I) в кол-ве (в *мг/л*) 0,001—0,016, углеводороды (II) 0,5—1,6, CO (III) 0,01—0,06. На отдельных рабочих местах т-ра воздуха достигала 35° зимой и 49° летом. Наивысшие конц-ии I (до 0,04), II (до 4,0), III (до 0,077) и наиболее высокая т-ра отмечены на установке крекинга. Установлено, что ведущими заболеваниями рабочих являются грипп, ангина, желудочно-кишечные заболевания, поражения верхних дыхательных путей и глаз. Общая заболеваемость на установке крекинга в 1949—1950 гг. была выше общезаводской на 29%. Рекомендовано: рационализация искусств. и организация естественной вентиляции (фонари в верхней зоне). Библ. 11 назв. Т. Бржевская

47267. **Влияние профилактических мероприятий на состояние здоровья работников, занятых добычей и переработкой башкирских нефтей. Терегулов Г. Н., Копылова А. И., Майргойз Е. М., Габитова Р. Ф.,** Сб. научн. тр. Башкирск. мед. ин-та, 1957, 10, 49—59

Анализ результатов медицинских обследований работников нефтеперерабатывающих з-дов в городах Ишимбае, Черниковске и Октябрьском за период 1940—1955 гг. показал, что мероприятия по оздоровлению условий труда, проведенные после 1952 г., привели к значительному снижению кол-ва функциональных неврозов, поражений органов дыхания, печени, желудочно-кишечного тракта и др. Предложено улучшить вентиляцию рабочих помещений, вести разъяснительную работу по технике безопасности и предупреждению отравлений и заболеваний, улучшить диспансерное обслуживание нефтяников, организовать на з-дах ночные и дневные профилактории и др. Т. Бржевская

47268. **Дерматозы у рабочих «Артемнефти» и мероприятия по их снижению. Гусейнов М. М., Исмаил-Заде И. М., Султанов Б. Ю., Степанян А. М., Гусейнов Л.,** Сб. тр. Азерб. гос. ин-та усоверш. врачей, 1957, вып. 3, 44—50

При медицинском обследовании рабочих нефтепромыслов у всех обнаружено обезжиривание и утолщение кожи на кистях, кератоз на ладонях, в некоторых случаях — стойкая солнечная эритема и пигментация на коже груди, шеи и лица. Кроме этого, выявлены: угри лица, обезжиривание и фолликулярный кератоз предплечья и затылка с частичным выпадением волос, гнойничковые заболевания, дерматит и др. Наиболее существенными этиологич. факторами считают производственные травмы, нефтепродукты, морскую воду, глинистый р-р, пыль, солнечные лучи. Рекомендуется организовать на предприятиях душевые, часто производить смену спецодежды, особенно летом, пришивать на воротники подкладные воротники, носить подкладные перчатки из мягкой материи и наружные из масло- и керосиноустойчивой ткани, головные уборы с широкими полями и козырьками; систематически проводить медицинские осмотры рабочих и др. Приводятся некоторые истории болезни, а также методы и результаты лечения дерматозов. Т. Бржевская

47269. **Отравление четыреххлористым углеродом. Вашингтон, Генри, Джонсон** (Carbon tetrachloride poisoning. Washington William, Henry W. Lester, Johnson John B.), J. Nat. Med. Assoc., 1957, 49, № 6, 376—378 (англ.)

Описан случай острого отравления CCl_4, происшедший в результате принятия его внутрь. Отмечены явления острой почечной недостаточности. После курса лечения (глюкоза, пенициллин, витамин B_{12}, сырой экстракт печени и др.) достигнуто полное восстановление функции почек. Рекомендуется для предупреждения отравлений ярко маркировать все бутыли, содержащие CCl_4 и др. Библ. 6 назв. Г. Заева

47270. **Хроническое отравление сероуглеродом. Сарута, Кимура, Ябумото** (Saruta Namio, Kimura Noboru, Yabumoto Hideo), Фукуока игаку дзасси, Fukuoka acta med., 1955, 46, № 4, 1—6 (японск.)

47271. **Фреоны как хладагенты для холодильных установок. Буман** (En orientering om freon, det senaste köldmediet för kylanläggningar. Bohman B.), Hyg. revy, 1957, 46, № 8, 432—439 (шведск.)

Приведены результаты исследований токсичности фреонов. К. Герцфельд

47272. **Соблюдение правил безопасности при уничтожении лесных вредителей контактными ядами. Кессельринг** (Zachowanie środków ostrożności przy zwalczaniu owadów leśnych truciznami kontaktowymi. Kesselring Wacław), Las. polski, 1957, 31, № 15-16, 7—9 (польск.)

Рассмотрено токсич. действие ядохимикатов, применяемых при опыливании лесных массивов (ДДТ, гексахлорциклогексана и др.), а также профилактич. мероприятия при работе с ними: герметизация оборудования, соблюдение во время каждого часа работы по несколько 1—3-минутных перерывов, эффективные противопылевые маски, употребление в пищу продуктов, содержащих большие кол-ва белков, витаминов и извести. С. Яворовская

47273. **К характеристике галовакса как промышленного яда. Капкаев Э. А.,** Гигиена и санитария, 1957, № 11, 79—81

При работе с галоваксом (I) — смесь тринитрохлорнафталина и тетрахлорнафталина — в воздухе рабочих помещений обнаружены пары I в конц-ии 0,0076—0,008 *мг/л*. Работницы жаловались на головные боли в лобной и височной областях, понижение памяти, зуд кожи, утомляемость, недомогание. Объективно установлено: акне и камедоны на коже лица, фотодерматит, увеличение печени, ее болезненность, понижение антитоксич. функции печени, умеренный гастрит, ослабление функции почек. В крови — эритропения, относительная лимфопения, в 2 случаях лейкопения, снижение содержания гемоглобина, сахара, в 2 случаях ретикулоцитоз, РОЭ до 32 *мм* в час. В результате улучшения вентиляции, оборудования вытяжных шкафов, типов умывальников, выдачи спецодежды, вы-

сококалорийного специитания заболеваемость работающих значительно уменьшилась. Рекомендуется заменить I менее вредным в-вом. Т. Бржевская

47274. Калориметрическое определение дифениловых оснований в воздухе производственных помещений. Энгельберц, Бабель (Kolorimetrische Bestimmung von Diphenylbasen in der Betriebsluft. Engelbertz P., Babel E.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1957, 7, № 9, 211—213 (нем.)

Предложен калориметрич. метод определения дифениловых оснований (I) (I вызывают опухоли мочевого пузыря) в воздухе производственных помещений. Абсорбционной средой служит диэтиленгликоль (II). Через 3 поглотителя, с 10 *мл* II в каждом, воздух протягивается в течение 8 час. со скоростью 100 *л/час.* Затем через стеклянный кран из поглотителя отбирают по 5 *мл* II и доводят объем 96% уксусной к-той (III) до 50 *мл*. Добавляется 0,25 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида (индикатор) в 96%-ной III. Короткое время взбалтывают и оставляют на 15 мин. Конц-ию I определяют путем сравнения полученной желтой окраски со стандартной шкалой. Н. Соловых

47275. К токсикологической оценке паров камфары. Николаева И. И., Гигиена и санитария, 1957, № 11, 83—86

При изготовлении камфарного целлулоида в воздухе рабочих помещений обнаружены пары камфары (I) в конц-ии (всюду в *мг/л*) 0,004—0,09. В опытах на 128 белых мышах при экспозиции от 30 мин. до 3 час. смертельными конц-иями I оказались 0,4—1,76. При 0,31—0,95 наблюдались эпилептиформные судороги, при 0,18—0,55 — сильное возбуждение. При 0,12—0,24 внешних признаков отравления не наблюдалось. Приведено описание результатов гистологич. исследования органов. В хронич. опытах на белых мышах (ежедневные 3—6-часовые затравки в течение 1,5 месяца) конц-ии I 0,21—0,35 не вызвали внешних признаков отравления. Кролики переносили конц-ии 0,033—0,21. При гистологич. исследовании у мышей в трахее и бронхах обнаружено очаговое разрастание эпителия с признаками метаплазии в многослойный плоский, катарально-десквамативные процессы, в легких — явления ателектаза и эмфиземы, в других органах — слабо выраженные признаки белковой дистрофии. В органах кроликов, убитых в ранние сроки после прекращения затравок и через 10—20 недель, обнаружены явления продуктивной р-ции, белковая дистрофия и др. Рекомендуется считать конц-ии I порядка сотых долей *мг/л* токсич. Предельно допустимая конц-ия I в воздухе рабочих помещений не должна превышать тысячных долей *мг/л*. Т. Бржевская

47276. Фиброгенное действие кварцевых пылей. Гранжан, Тюрьян, Нико (The fibrogenic action of quartz dusts. Grandjean E., Turrian H., Nicod J. L.), Arch. Industr. Health, 1956, 14, № 5, 426—441 (англ.)

Проведена сравнительная оценка биологич. методов колич. определения фиброгенной активности кварцевых пылей и пылевых смесей при введении в брюшину (Б), в трахею (Т) и интрамезентериально (подробно описан вновь разработанный технич. прием). В качестве показателей фиброгенной активности приняты: при введении в Б — ED_{50} (эффективная доза пыли, вызвавшая макроскопически распознаваемый фиброз у 50% животных), при введении в Т и интрамезентериально — вес легких и мезентериальных узелков. Дополнительно все фиброзные ткани изучены гистологически. Считают метод введения в Б неприемлемым, поскольку он дает широкие пределы колебаний, применение метода введения в Т ограничено из-за индивидуальной вариабельности веса легких (±38%). Наиболее эффективным оказался интрамезентериальный метод, обнаруживший линейную зависимость между логарифмами веса фибротич. узелков и дозой кварца, введенной в брызжейку; индивидуальные колебания ±20%. Проведенное с применением последнего метода сравнительное изучение фиброгенной активности пылевой суспензии, состоящей из равных частей TiO_2 и каолина, показало, что она соответствует активности того же кол-ва чистого кварца. Гистологич. изменения фиброзных тканей были того же характера, что при силикозе у человека. Н. Кулагина

47277. Определение кварца с различным объемом частиц в смеси кварц-силикат. Джефкотт, Уолл (Determination of quartz of various particle sizes in quartz-silicate mixtures. Jephcott C. M., Wall H. F. V.), Arch. Industr. Health, 1955, 11, № 5, 425—430 (англ.)

47278. Исследования легочной пыли, выделенной в случаях острого силикоза. Эйнбродт, Грабер, Фитцек (Untersuchungen am isolierten Lungenstaub aus akuten Silikosen. Einbrodt H.-J., Graber H., Fitzek J.), Beitr. Silikose-Forsch., 1957, № 47, 19—38 (нем.)

Описано 2 случая острого течения силикоза в молодом возрасте (18,5 и 17 лет), возникших при работе в условиях воздействия кварцевой пыли в течение 33 и 25,5 месяца и закончившихся смертью через 55 и 89 месяцев. При исследовании легочной пыли обнаружено высокое содержание SiO_2 (в одном случае 35,8%; во втором в фиброзной части легкого 51,2%, в остальных 40,7%). Микроскопич. анализ показал преобладание тонкодисперсной пыли (кол-во частиц < 1,6 μ составляло 47,1 и 52,7%, из них кварца 12,5 и 18,7%). Исследование срезов из фиброзной части легкого и лимфоузлов показало, что при одинаково высоком процентном содержании частиц кварца пыль лимфоузлов более дисперсна. Считают, что острое течение заболевания обусловлено высоким содержанием кварцевой пыли, ее высокой дисперсностью, способствующих образованию колл. р-ра кремневой к-ты, что играет важную патогенетич. роль в развитии силикоза. К. Никонова

47279. Глазные изменения при силикозе и работе в условиях кварцсодержащей пыли. Абрамова И. Н., Сб. тр. Сталинск. ин-та усоверш. врачей, 1957, 27, 347—352

При диспансерном обследовании глаз 223 рабочих шамотно-динасового цеха Кузнецкого металлургич. комбината (стаж от 6 месяцев до 25 лет, силикоз у 28 человек) у 92% обнаружена полная потеря чувствительности, у 8% — резкое снижение чувствительности конъюнктивы и роговицы, у 35,8% — пигментация эписклеры в области лимба, у 8% — аневризматич. расширение конъюнктивальных сосудов, у 43 человек (из 194) — отклонения в слезоотделении, у 119 — изменения заднего отрезка глаза. Те же изменения отмечены и у рабочих, больных силикозом. Считают, что описанные изменения могут рассматриваться как предвестники силикоза. Т. Бржевская

47280. Силикоз в керамической промышленности. Шнейдер (Die Silikose in der keramischen Industrie. Schneider H.), Staub, 1957, № 51, 564—566 (нем.; рез. англ., франц.)

Установлено, что силикоз (С) в керамич. пром-сти по рентгенологич. структуре и патоанатомии отличается от типичного кварцевого заболевания. В керамич. пром-сти С протекает медленно и относительно доброкачественно. Опасность силикоза в кирпичной пром-сти весьма мала, незначительна также при произ-ве точильных дисков и в гончарной пром-сти; больше при изготовлении фаянса и строительных плит, очень велика в произ-ве фарфора и огнеупоров. Н. Соловых

47281. **Силикоз среди рабочих стекольной и фарфоро-фаянсовой промышленности.** **Стефанова** (Силикозата сред работниците от стъкларската и порцелано-фаянсовата промишленост. Стефанова М.), Лека промишленост, 1957, 6, № 10, 25—27 (болг.)

На предприятиях стекольной и фарфоро-фаянсовой пром-сти в 1956 г. наибольшая запыленность воздуха обнаружена при ручных операциях (просеивание и смешивание сырья, сухие прессы, мельницы и сита в шамотных отделениях и т. д.). Большая часть пылевых частиц < 5 μ, содержание SiO_2 23,8—67,8%. При медицинском обследовании рабочих начальная стадия силикоза отмечена только в 5% случаев (стаж > 15 лет). Рекомендовано: механизировать производственные процессы, рационализировать систему вентиляции, переоборудовать производственные помещения, герметизировать оборудование, обеспечить рабочих респираторами и др. Т. Бржевская

47282. **Источники промышленных пылей. Определение методом дифракции рентгеновских лучей.** **Шмелзер** (The origin of industrial dusts. An X-ray diffraction method for determination. Schmelzer Lawrence L.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, 16, № 1, 68—72 (англ.)

47283. **Предельно допустимые концентрации пыли.** **Хатч** (Permissible dustiness. Hatch Theodore), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, 16, № 1, 30—35 (англ.)

47284. **Проблема борьбы с загрязнением атмосферы в США.**— (Il problema dell'inquinamento atmosferico negli Stati Uniti.—), Riv. ital. petrol., 1957, 25, № 294, 48 (итал.)

Много внимания уделяется нерешенной проблеме борьбы с загрязнением атмосферы (ЗА) выхлопными газами автотранспорта. Основные усилия направлены на конструирование прибора для поглощения выхлопных газов, установленного на каждом автомобиле. В нефтяных предприятиях за последние 5 лет достигнуто уменьшение ЗА на 65% газообразными углеводородами (в том числе от каталитич. процессов на 40%). Значительно уменьшено выделение сернистых соединений из нефти. ЗА за счет сжигания топлива уменьшено на 85%. Н. Соловьева

47285. **Распределение загрязнений, содержащих органические пары, в округе Лос-Анжелес.** **Ланч, Стейн, Симор, Уэймер** (Distribution survey of products emitting organic vapors in Los Angeles County. Lunche R. G., Stein A., Seymour C. J., Weimer R. L.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 8, 371—376 (англ.)

Установлено, что ежедневно в атмосферу округа Лос-Анжелес выделяется 400—600 *т* паров органич. продуктов (ОП). Основные источники выделения: выбросы самолетов и автомобилей; произ-во резины, красок, лаков, очистка металла; произ-во, применение, транспортирка и продажа ОП; добыча и переработка топлива и др. В целях снижения загрязнения атмосферы парами ОП рекомендуют внедрение герметичной аппаратуры, механизацию производственных процессов, а также изъятие из обращения наиболее опасных ОП. Библ. 7 назв. Г. Заева.

47286. **Противоаэрозольные (противодымные) фильтры.** **Царич** (Protivaerozolni (protivdimni) filtrovi. Carić Juraj), Tehnika, 1957, 12, № 9; Hem. ind., 11, № 9, 139—141 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Описывается устройство респираторных фильтров, применяемых против дымов и аэрозолей (А). Даны физ. характеристики А с классификацией их на 3 группы по дисперсному составу: 1) грубые дисперсии с диаметром частиц > 0,3 μ; 2) тонкие дисперсии с размерами частиц 0,3—0,001 μ; 3) дисперсные системы с частицами < 1 *mμ*. Указываются принципы подбора фильтров для эффективной защиты людей от вредного или ядовитого действия различных А как нейтр., так и обладающих положительным или отрицательным электрич. зарядом. Разбираются свойства фильтров, изготовленных из волокон хлопка, шерсти, целлюлозы, асбеста, искусств. шелка, стеклянного волокна, нейлона, перлона, поливинила и др. Даны примеры конструктивного выполнения пяти типов фильтровальных патронов и сообщаются результаты опытов по пропитке фильтров. Ю. Скорецкий

47287. **Устройство для отбора проб аэрозоля при постоянной скорости всасывания.** **Шмидт, Уилтшир** (A constant flow suction unit — for aerosol sampling work. Schmidt A. C., Wiltschire L. L.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, 16, № 2, 134—140 (англ.)

47288. **Переносное устройство для отбора проб воздуха с «фреоновым» аспиратором.** **Чарша, Линч** («Freon» powered portable air sampling kit. Charsha R. C., Linch A. L.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 18, № 2, 135—138 (англ.)

При полевых отборах проб воздуха, загрязненного пылью или вредными хим, агентами, рекомендуется применение компактных переносных микроаспираторов (МА). МА приводится в действие при помощи нетоксичного и невоспламеняемого фреона-12. Установка перед инжектором ограничительной диафрагмы позволяет калибровать МА по времени расхода и т-ре испаряемого фреона, что исключает необходимость в измерительном приборе для определения объема отсосанного воздуха. Расход фреона составляет ~ 0,5 *г/л* отсасываемого воздуха. При размерах ограничительных диафрагм 0,2—0,25—0,3 *мм* и т-рах 10—40° МА развивает статич. вакуум 19—124 *мм* рт. ст. Приведены графики калибровки МА во времени для различных диафрагм и т-р. Ю. Скорецкий

47289. **Бездымное сжигание отходящих газов.** **Шпиккер** (Rauchlose Verbrennung von Abgasen. Spiecker Otto), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 12, 874—875 (нем.)

Приведено описание конструкции горелки для бездымного сжигания отходящих газов на нефтеперерабатывающих з-дах. М. Фишбейн

47290. **Пожарная опасность пропитанной креозотом древесины.** **Вильсе** (Er kreosotimpregnert trevirke brannfarlig? Wilse Eyvind), Tekn. medd.— N. S. B., 1957, 5, № 5, 143—144 (норв.)

Обработанная креозотом древесина менее возгораема. К. Герцфельд

47291. **Пожар на установке FHU-700 нефтеперерабатывающего завода.** **Дюкоммен** («6 : 12 at FHU-700». Ducommun J. C.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1956, Sec. 6, 36, 144—158

Описан пожар, происшедший на нефтеперерабатывающем з-де в 1955 г. в результате взрыва на установке гидроформинга. Описаны восстановление, реконструкция и планировка з-да с точки зрения более совершенной противопожарной техники, разработанной на основе данных обследования причин взрыва и пожара. М. Фишбейн

47292. **Огнестойкость предварительно напряженного железобетона с высокопрочной арматурой.** **Мурашев В., Яковлев А.,** Пожарное дело, 1955, № 4, 3—7

47293. **Огнестойкость конструкций из пустотелых стеклянных блоков.** **Бушев В., Соловьев С.,** Пожарное дело, 1955, № 4, 7—10

47294. **Опыт тушения баллонов с растворенным ацетиленом.** **Кель** (Feuerlöschprobe an Azetylen-Dissous-Flaschen. Keel), Z. Schweisstechnik, 1957, 47, № 10, 258 (нем.)

Были испытаны различные огнетушители для туше-

ния ацетиленового пламени при выходе его из баллона с растворенным ацетиленом. Показано, что наилучшие результаты достигаются применением порошкообразных в-в ($NaHCO_3$) и CO_2. Отмечена непригодность для этой цели пено-воздушных огнетушителей. М. Фишбейн

47295. **Противопожарные огнетушащие и водоструйные приборы.** Рик (Feuerschutz- Feuerlösch- und Wasserleitungsgeräte. Rick), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 12, 439 (нем.)

Описаны водораспылитель, применяемый для тушения огня и выбрасывающий в 1 мин. 300 *л* воды на расстояние 16,5 *м*, и автоматически действующее сигнальное приспособление, снабженное электронным устройством и обнаруживающее очаг пожара на расстояниях от 15 *см* до 6 *м*. М. Фишбейн

47296. **Опасность взрывов смеси горючих паров и газов с воздухом. II. Терминология и приближенная зависимость между особенностями, характеризующими эту опасность. III. Температура воспламенения и теоретическая минимальная температура сгорания.** Пильц (Niebezpieczeństwo, wybuchów mieszanin palnych par i gazów z powietrzem. II. Słownictwo i przybliżone zależności pomiędzy własnościami charakteryzującymi to niebezpieczeństwo. III. Temperatura zapłonienia a teoretyczna minimalna temperatura spalania. Pilc A.), Przem. chem., 1955, 11, № 7, 357—359 (польск.; рез. русск., англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1955, 57460.

47297. **Взрывы, вызываемые разбрызгивающимися горящими жидкостями.** Петерс (Raumexplosionen durch umhergeschleuderte brennende Flüssigkeiten. Peters), Brandverhüt. und Brandbekämpf., 1957, 7, № 4, 58—60 (нем.)

Рассмотрены случаи возникновения взрывов при тушении горящих жидкостей водой и описаны причины взрывов. М. Фишбейн

47298. **Некоторые физико-химические свойства окиси этилена.** Папини, Куомо (Alcuni aspetti chimico-fisici dell'ossido di etilene. Papini Giuseppe, Cuomo Salvatore), Antincendio, 1957, 9, № 8, 369—375 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.)

Показано, что взрывоопасность паров C_2H_4O может быть значительно снижена путем разбавления их CO_2 и N_2. М. Фишбейн

47299. **О расчете форсуночных кондиционеров.** Голин А., Холодильн. техника, 1957, № 4, 36—42

Излагается методика теплового и гидравлич. расчета охлаждения и увлажнения воздуха для центральной системы кондиционирования, производимого с помощью форсуночных кондиционеров (ФК). Коэф. эффективности η определяется из ур-ния: $\eta = t_1 - t_2 / t_1 - t_{w2}$, где t_1 и t_2 — начальная и конечная т-ра воздуха, а t_{w2} — т-ра воды на выходе из ФК. Приведены графики опытных величин η. Ю. Скорецкий

47300 П. **Контролирование ионизационного излучения.** Рудерман (Monitoring ionizing radiation. Ruderman I. W.), Англ. пат. 731126, 1.06.55

Аппарат для определения радиоактивности в жидкости содержит канал для прохождения жидкости, расположенный вблизи светящегося в-ва, представляющего собой твердый прозрачный полимер (напр., полистирол или полиметилметакрилат), содержащий 0,1—5% флуоресцирующего соединения, антрацена, *транс*-стильбена, 1,2-дифенилацетилена, 1,4-дифенилбутадиена и сульфида Zn, активированного Ag. 1 вес.% флуоресцирующего соединения и 5 вес.% перекиси бензоила (инициатор полимеризации) вводят в мономер (стирол) и смесь перемешивают до образования р-ра, после чего помещают в термостат и выдерживают до завершения полимеризации. А. Дабагова

47301 П. **Сопло.** Петау (Nozzle. Petau Erik) [Aerojet-General Corp.]. Пат. США 2772706, 4.12.56

Описывается присоединительное устройство, пригодное для безопасного заполнения баков сильно агрессивными жидкостями, напр. дымящейся HNO_3 при давлении до 42 *кг/см²*. Устройство представляет собой комбинацию из двух герметически соединяемых частей: а) разгрузочного сопла, укрепляемого на конце питающего трубопровода; б) приемного адаптера, закрывающего отверстие в стенке заполняемого бака. Части устроены так, что в расцепленном состоянии имеющиеся в них каналы для прохода жидкости герметически закрыты клапанами, а при открытых каналах невозможно самопроизвольное расцепление сопла и адаптера. Ю. Скорецкий

47302 П. **Состав для тушения пожаров, вызываемых горением легких металлов.** Антони, Томас (Composition for and method of extinguishing light metal fires. Anthony Charles, Jr., Thomas Robert Jr.) [Specialties Development Co.] Пат. США 2768952, 30.10.56

Предлагается огнегасящий состав, содержащий (в %): NaCl 45—80, $(NH_4)_2HPO_4$ 20—55, графита до 30, мелкоизмельченной нерастворимой в воде металлич. соли жирной к-ты с 12—18 атомами C в молекуле 4—8. Напр., NaCl 48, $(NH_4)_2HPO_4$ 35, графита 11 и стеарата бария 6. М. Фишбейн

47303 П. **Огнетушитель, снаряженный огнегасящей жидкостью, находящейся под давлением в специальном сосуде.** Рейхле (Feuerlöscher mit unter Druck stehender Löschflüssigkeit. Reichle Alexander). Пат. ФРГ 948118, 30.08.56

Предложена конструкция огнетушителя, в котором огнегасящая жидкость помещается в сосуде, сделанном из двух или большего числа телескопич. полых труб. Через отверстие, находящееся в крышке, в сосуд подается сжатый газ, который своим давлением выбрасывает жидкость наружу. Огнетушителю можно придать любое положение и более полно и быстро произвести его опорожнение. М. Фишбейн

См. также: Острое отравление окисью углерода 18856Бх. Действие на организм малых конц-ий сернистого газа 18863Бх. Озонатор 46582. Исключение взрыво- и пожароопасных в-в в произ-ве сульгина 47760. Границы взрывоопасности в баках самолетов 48401

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

47304. **О промышленной радиационной химии.** Ота Никкакё гэппо, 1957, 10, № 5, 239—243 (японск.)

47305. **Экономические перспективы радиационной химии.** Пиннер, Чарлсби (The commercial future of radiation chemistry. Pinner S. H., Charlesby A.), New Scientist, 1957, 2, № 47, 24—26 (англ.)

47306. **Производство радиоизотопов в Польше.** Плесевский (Produkcja radioizotopów w Polsce. Pleś

owski Romuald), Nukleonika, 1957, 2, № 4, 631—640 (польск.; рез. русск., англ.)

47307. **Обогащение саскачеванских урановых руд. IV. Крофорд, Ганн, Каверс, Ван-Клив** (Beneficiation of low grade Saskatchewan uranium ores. IV. Crawford L. W., Gunn Brad, Cavers S. D., Van Cleave A. B.), Canad. J. Chem. Engng, 1957, 35, № 3, 99—104 (англ.)

Приведены лабор. опыты по обогащению бедных (~ 0,05—0,08% U_3O_8) саскачеванских пегматитовых U-руд (Р). Установка имела флотационную камеру, рассчитанную на загрузку 600 *г*. Флотируемый материал содержал 95% фракции —65 меш. Исследовано в различных условиях влияние ряда коллекторов (К): чистых Na-солей насыщ. и ненасыщ. жирных к-т. Наилучшие результаты при флотации уранинита получены с миристатом или пальмитатом Na (1,32 *кг/т* Р). Эти К особенно эффективны в сочетании с кондиционирующей добавкой — гексаметафосфатом Na (~ 0,13 *кг/т* Р) и олеиновой к-той в качестве пенообразователя (~ 0,2—0,5 *кг/т* Р). В описанных условиях извлечение U_3O_8 в концентрат составило 75—85% при коэф. обогащения порядка 3,7—5,2. Введение К в кондиционирующей добавки на операции размола Р позволило уменьшить расход пенообразователя. Степень извлечения и коэф. обогащения в этом случае были близки к величинам, приведенным выше для обычного процесса, в котором реагенты и добавки вводили в момент репульпирования размолотой Р. Библ. 7 назв. Л. Херсонская

47308. **Извлечение урана методом «смола в пульпе». Холлис, Мак-Артур** (The resin-in-pulp method for recovery of uranium. Hollis R. F., McArthur C. K.), Mining Engng, 1957, 9, № 4, 443—449 (англ.)

Обзор. Современное состояние и значение метода «смола в пульпе» для извлечения U. В результате успешных полупромышленных испытаний этого метода он принят для всех строящихся и проектируемых урановых з-дов США. Получены обнадеживающие данные по извлечению U этим методом из щел. р-ров. Л. Херсонская

47309. **Исследование суспензий UO_2 в NaK при 600° с циркуляцией в замкнутых контурах. Эйбрахам, Флотоу, Карлсон** (UO_2-NaK slurry studies in loops to 600° C. Abraham B. M., Flotow H. E., Carlson R. D.), Nucl. Sci. and Engng, 1957, 2, № 4, 501—512 (англ.)

Поведение суспензий UO_2 в NaK (возможное ядерное горючее) исследовано в замкнутых контурах (ЗК) из труб (из нержавеющей стали). Взвесь, содержащая 4,3% UO_2 (или 36 вес. %) по объему, циркулировала в ЗК 400 час. при 450—600°. Суспензия была устойчивой при т-ре < 500° и скоростях движения ≥ 60 *см/сек*. Выше 500° UO_2 выпадала из суспензии; при понижении т-ры ниже 500° вновь образовывалась суспензия. Исследование труб по окончании опыта показало отсутствие коррозии. Добавка 1 *г* металлич. U к 38,2 *г* UO_2 полностью устранила оседание суспензии при 500—600°. Библ. 10 назв. В. Левин

47310. **Изготовление источников Cs^{137} интенсивностью в 1 килокюри. Уорнер** (La fabrication de sources de ^{137}Cs d'un kilocurie. Warner B. F.), Energie nucl., 1957, 1, № 3, 161—171 (франц.)

Описаны конструкция и работа опытной установки в Уиндскэйле (Англия) для изготовления мощных источников Cs^{137}, предназначенных для применения в радиотерапии. Исходным материалом являются р-ры, содержащие продукты деления, представляющие отходы от регенерации облученного U. 1000 *кюри* Cs^{137} содержится в 2,5 *м*³ р-ра, активность которого равна 20 000 *кюри*. Помимо Cs^{137}, в продуктах деления содержатся Cs^{134} (~ 12% активности радиоцезия) и устойчивые Cs^{133} и Cs^{135}, а также устойчивые изотопы Rb^{85} и Rb^{87}. Выделенный продукт имеет хим. чистоту 90% и радиохим. чистоту 99%; его хим. форма Cs_2SO_4 или CsCl в плавленом виде, обладает из солей Cs наибольшей плотностью и наименьшей чувствительностью к излучению. Технологич. процесс основан на избирательном осаждении Cs в виде фосфовольфрамата (I) Cs с последующей очисткой и отделением Р и W на анионите. Перед осаждением I исходный р-р упаривают в 60 раз. Избыток фосфорновольфрамовой к-ты строго контролируется во избежание увеличения объема осадка I за счет осаждения I аммония. Осадок I Cs промывают и растворяют в 10%-ном р-ре NaOH, переосаждают добавлением H_2SO_4, промывают, растворяют в NH_4OH и пропускают через колонну с анионитом. Колонна работает по принципу противотока. Периодически сверху вниз пропускают р-р Cs, а снизу регенерирующий р-р NaOH. Ионы WO_4^{2-} и PO_4^{3-} поглощаются, а р-р CsOH + NH_4OH вытекает из колонны. Этот р-р упаривают, нейтрализуют р-ром H_2SO_4, вновь упаривают досуха, плавят и отливают Cs_2SO_4 в капсюли из Pt, которые затем герметически закупоривают. Приведена подробная технологич. схема. Установка размещена в трех защитных камерах. В 1-й камере аппаратура из нержавеющей стали (выпарные аппараты, первичные осадители), во 2-й стеклянная аппаратура с коммуникациями из полиэтиленовых трубок, в 3-й манипулятор в приспособления для заполнения капсюль продуктом. Между 2-й и 3-й камерами расположен пробоотборник. Описаны конструкции обратного клапана, распределительного устройства для жидкостей, ионообменной колонны, пробоотборника и приспособлений для заполнения капсюль. Наблюдение за последней операцией производится через окно с защитным слоем из р-ра $ZnBr_2$. Библ. 6 назв. В. Левин

47311. **Химия побочных продуктов, нарушающих ионообменный процесс. Ньюджент** (The chemistry of the poisons associated with the ion-exchange process. Nugent E. A.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 11, 282—290 (англ.)

Обзор. Рассмотрены причины снижения ионообменных свойств у смол, применяемых для извлечения U из руд, и существующие методы удаления (с целью восстановления утраченных свойств) из смолы соединений (цианокобальты, политионаты, свободная S и SiO_2), вызывающих ее «старение», а также методы определения этих соединений в смолах. Библ. 20 назв. Л. Еловская

47312. **Продукты деления, подлежащие удалению как отходы. Араи,** Кобунси, 1957, 6, № 59, 100—102 (японск.)

47313 П. **Выделение урана из смесей. Спиглер** (Separation of uranium from mixtures. Spiegler Louis) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Comission.]. Пат. США 2770521, 13.11.56

Отходы, получаемые при Mg-термич. восстановлении фторидов U, обрабатывают H_2SO_4, и массу растворяют в H_2O. Применение окислителя (H_2O_2) при растворении способствует переходу U в р-р в 6-валентной форме и получению прозрачного р-ра. Конц-ия U в р-ре, считая на UO_2SO_4, должна составлять 5—10 вес.%. В виде примесей р-р может содержать F, соединения Mg, Fe, Ca и щел. металлов. Смесь нагревают до 70—100°, после чего с помощью гидроокиси или карбоната щел. (щел.-зем.) металла, в частности извести, доводят pH до 3—4 (2—5). Осаждение Fe в этих условиях проходит в течение 1—4 час. После отделения осадка фильтрат охлаждают до такой т-ры (преимущественно 20—45°), которая выбрана для по-

дующего осаждения $UO_4 \cdot 2H_2O$. Выпадающий при охлаждении осадок вновь отфильтровывают. (При загрязнении сульфатного р-ра лишь Fe операцию осаждения проводят только из горячего р-ра). К очищ. р-ру (содержание Fe $< 0,05\%$) добавляют H_2O_2 в кол-ве 105—200% от теоретически необходимого для перевода всего UO_2SO_4 в UO_4. Из р-ра при 30—65° осаждают $UO_4 \cdot 2H_2O$, повышая pH р-ра до 2,5—3,5 (2,8). С этой целью в р-р вводят NH_4OH или гидроокиси щел. металлов. Выделению крупных, легко фильтрующихся кристаллов $UO_4 \cdot 2H_2O$ способствует присутствие в р-ре 10—15 вес.% растворимых сульфатов, в частности $MgSO_4$. Л. Херсонская

47314 П. Получение шестифтористого урана. Эйбелсон (Production of uranium hexafluoride. Abelson Philip H.). Пат. США 2756125, 24.07.56

UF_6 получают при взаимодействии солей типа $R_xF_y(UF_5)_z$, (где R — щел. или щел.-зем. металл., а *x*, *y*, *z* — коэф.) с F_2 при 200—400° до образования соединения 5-валентного U; далее это соединение обрабатывают избытком F_2; образовавшийся UF_6 конденсируют, а избыток F_2 направляют на предыдущую стадию. Н. Ширяева

47315 П. Аппаратура для рафинирования редких жаростойких металлов [урана]. Ротон, Марден (Apparatus for refining rare refractory metals. Wroughton Donald, Marden John W.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2754347, 10.07.56

Рафинирование U и жаростойких металлов с удалением испаряющихся примесей, солей, шлаков производят под защитным слоем расплава солей. На изолирующей подставке расположен жароупорный трубчатый каркас печи со съемной крышкой. Внутри печи находится подвижный жароупорный (графитовый) тигель. Пространство между тиглем (Т) и подставкой заполняют теплоизоляционным материалом. Вокруг трубчатого каркаса расположено приспособление для нагрева Т. В дне Т сделано выпускное отверстие, перекрытое пробкой. Для открывания пробки имеется спец. приспособление. Наклонный графитовый вкладыш на дне Т обеспечивает слив металла в выпускное отверстие при открывании пробки. Другой вариант Т имеет на дне вкладыш с конич. выемкой, которая может оканчиваться внизу цилиндрич. углублением. Диаметр углубления меньше диаметра Т. Расплавленный металл собирается и коалесцирует в этом углублении под солевым расплавом. Третий вариант предусматривает перекрывание выпускного отверстия вращающейся пробкой. При открывании пробки металл через канал в теле Т сливается непосредственно в изложницу. Л. Херсонская

См. также: Разделение и извлечение урана и тория с помощью органич. растворителей 46196.

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Еличек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

47316. Отделение SO_3 от SO_2 при определении степени контактирования в производстве контактной серной кислоты. Перевезенцев И. Г., Тарасова А. А., Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та, 1957, вып. 4, 223—226

Разработан метод очистки газа, содержащего 6—7% SO_3 и 0,2—0,4% SO_2, от SO_3. При барботаже газа через слой (3—4 *мм*) воды или слабой H_2SO_4 SO_3 превращается в туман H_2SO_4, улавливаемый в электрофильтре, по выходе из которого газ не содержит SO_3. При этом содержание SO_2 в газе практически не изменяется. Заводская установка для очистки газа от SO_3 перед автоматич. газоанализатором была смонтирована на газоходе перед олеумным абсорбером. Приведены результаты определений SO_2 в газе, очищ. от SO_3 по новому методу, обеспечивавшему непрерывную работу газоанализатора, и по старому методу (газ очищается от SO_3 при пропускании через моногидрат, насыщ. предварительно тем же газом), дающему результаты с большим опозданием. Г. Рабинович

47317. О возможности использования чугунных оросительных холодильников при охлаждении продукционной серной кислоты. Григорян Г. О., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1957, № 16, 125—129

Приведены расчеты поверхности, необходимой для охлаждения продукционной H_2SO_4 (ПК) (после 1-й денитрационной башни): 1) в оросительных холодильниках, работающих с рециркуляцией охлажд. ПК для смешения ее с поступающей ПК с целью охлаждения до т-ры 70—80°, при которой чугун устойчив; 2) в погружных холодильниках. Во 2-м случае поверхность значительно больше. Замена свинцовых погружных холодильников чугунными оросительными дает значительную экономию, несмотря на то, что срок работы чугунных труб в 3 раза меньше, чем свинцовых, и несмотря на расходы, связанные с рециркуляцией ПК. Библ. 7 назв. Г. Рабинович

47318. Исследование органических соединений, замедляющих окисление сульфидных руд при повышенных температурах. Павлов Ф. Н., Плюснин В. Г., Иордан Е. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 944—947

Испытание действия антиокислителей производилось при т-рах 50—350°, при этом найдено, что окисление сульфидных руд замедляется в 6 раз при обработке их разб. подсмольной водой (1 : 10) газогенераторных (торфяных) станций или 0,4%-ным р-ром ксиленолов торфяной смолы. См. также РЖХим, 1957, 4166. П. Клещов

47319 П. Производство серы. Даннинг (Manufacture of sulfur. Dunning Herbert N.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2760848, 28.08.56

Газы, содержащие H_2S и углеводороды (напр., природный газ), а также H_2 и олефины (напр., газы нефтеперерабатывающих з-дов), смешивают с окислителем (SO_2, O_2 или воздухом), подогревают и пропускают при 205—650° через катализатор, содержащий NaOH или KOH и MgO, CaO или BaO, напр. 5—15% NaOH и 95—85% CaO (натронная известь) для селективного окисления H_2S в S. SO_2 рекомендуют брать в кол-ве 0,05—0,75 молей на моль H_2S. Предпочтительно применять газы с относительно малым содержанием CO_2. Для газов с большим содержанием H_2 для уменьшения взрывоопасности рекомендуют применять SO_2. При большом содержании H_2S ввиду выделения большого кол-ва тепла при р-ции катализатор следует охлаждать или проводить процесс в 2 ступени с промежуточным охлаждением газов. Из газов после контактного аппарата при охлаждении конденсируется S. Приведена схема. Г. Рабинович

47320 П. Способ получения высокопроцентных SO_2-содержащих газов для производства контактной серной кислоты или олеума, основанный на сжигании кислого гудрона. Зикке, Шталь (Verfahren zur Gewinnung hochprozentiger SO_2-Gase zur Herstellung von Kontaktschwefelsäure bzw. Oleum durch Verbrennung von Säureharz. Siecke Wolfhart

Stahl Erich) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 960184, 21.03.57

Кислый гудрон (КГ) с высоким содержанием органич. в-в (~30% углерода) смешивают с отработанной H_2SO_4, конц-ии ⩾94% с небольшим содержанием органич. в-в, взятой в таком кол-ве, чтобы смесь была вполне текучей (весовое отношение КГ : H_2SO_4 1 : 1). H_2SO_4 конц-ии < 94% смешивать с КГ нельзя из-за выделения смолы; такую к-ту подают в печь отдельно от смеси. Смесь распыляют в печи в виде очень мелкого тумана, причем органич. в-ва сгорают без выделения кокса. Теплота горения используется для разложения H_2SO_4, добавляемой с КГ и отдельно. Распыление производится с помощью горючего газа при пуске, а также при повышенном соотношении H_2SO_4 : КГ (до 5 : 1). Т-ру в печи поддерживают ⩾ 700° (760—900°). Пример. В печь шахтного типа (без насадки) высотой 1,8 *м*, диам. ~0,8 *м* с помощью генераторного газа (50 *м³/час*) подавали через распылитель под давл. 0,3 *ати* 6 *т/сутки* смеси КГ, содержащего 31,5% С и 16,8% общей S и обработанной предварительно сконцентрированной 94%-ной H_2SO_4 в соотношении 1 : 5. Воздух для горения, подогретый в теплообменнике до 400°, засасывался через боковое отверстие. Т-ра в печи ~840°. Выходящие газы содержали (в %): SO_2 11, CO_2 15, O_2 5 и < 2 *г/м³* H_2SO_4, что соответствует более чем 99%-ному разложению к-ты. Г. Рабинович

47321 П. **Разделение смеси хлористого водорода и двуокиси серы. Судзуки Масасати.** Японск. пат. 6867, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18503 (англ.)]

Смесь газов HCl и SO_2 пропускают последовательно через 2 камеры, содержащие воду. Когда конц-ия HCl (к-та) во 2-й камере достигнет 6,5 н. (или несколько ниже), вместо 1-й камеры включают 2-ю, а вместо 2-й 3-ю, содержащую свежую воду. Выходящий газ состоит из чистого SO_2. Г. Рабинович

См. также: О комплексной автоматизации произ-ва H_2SO_4 47088, 47089. Удаление углерода и H_2S из расплавленной серы 46244

Азотная промышленность

47322. Физико-химические основы образования азотной кислоты. Сообщение I. Физико-химические основы и пути интенсификации производства азотной кислоты. Сообщение II. Баранов А. В., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1955, вып. 4, 71—83; вып. 5, 25—34

I. Определения степени окисления α окислов N (ОА) в отдельных точках абсорбционной системы, работающей без давления (в начале системы α ⩽ 50%, перед щел. абсорбцией 20—30%) показывают, что в заводских условиях HNO_3 образуется не по р-ции $N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 + HNO_2$, а по р-циям $N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$, и $3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O$. Скорость образования HNO_3 лимитируется р-цией окисления NO. При понижении α увеличивается конц-ия HNO_2 в циркуляционной к-те, причем скорость абсорбции ОА и суммарная скорость образования HNO_3 уменьшаются. Приведены соображения о целесообразности одновременного проведения окисления и абсорбции ОА для уменьшения уд. реакционного объема (РО) в стадии кислотной абсорбции и о неправильности разделения каждой башни на зоны окисления и абсорбции (новые схемы Бамаг). При недостаточной α перед продукционной башней целесообразно окислять ОА до оптимальной α в спец. окислительном объеме. В стадии щел. абсорбции окисление ОА и абсорбцию следует проводить раздельно. Установлено, что коэф. скорости абсорбции увеличивается при увеличении степени предварительного окисления $\alpha_{пр}$, причем влияние последней растет при увеличении конц-ии продукционной к-ты. Окисление ОА выше оптимальной α ведет к излишнему РО. Отбор продукционной к-ты из 2-й (по ходу газа) башни нарушает противоток газа и к-ты и ведет к увеличению уд. РО. Установлены оптимальные $\alpha_{пр}$ в зависимости от конц-ии HNO_3, т-ры и общего парц. давления ОА в газовой фазе и приведены графики для определения оптимальной $\alpha_{пр}$.

II. Приведены результаты опытов по определению зависимости степени поглощения ОА и коэф. скорости абсорбции от т-ры при различных конц-иях HNO_3 и объемных скоростях. Установлено, что эффективность охлаждения тем меньше, чем ниже конц-ия HNO_3; каждой конц-ии соответствует определенная оптимальная т-ра абсорбции, охлаждение ниже которой не дает увеличения производительности. Рассмотрен вопрос об интенсификации произ-ва за счет рассольного или интенсивного водяного охлаждения. Г. Рабинович

47323. О методах расчета газовых холодильников азотно-кислотного производства. Ястребенецкий А. Р., Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 45—51

Показано, что графич. способ расчета, предложенный Брасом (РЖХим, 1954, 14053; 1955, 10929), дает хорошее совпадение с опытными данными, полученными автором (РЖХим, 1953, 3593). Ю. Петровский

47324. Исследование влияния гидродинамических условий на скорость процесса абсорбции окислов азота раствором $Ca(OH)_2$ в механическом абсорбере полузаводской установки. Сообщение 1. Ганз С. Н., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1311—1320

Опыты проводили в горизонтальном абсорбере диам. 0,88 *м*, длиной 1,54 *м*. Нитрозные газы после контактного аппарата охлаждали до 60—70° и разбавляли воздухом до конц-ии $NO + NO_2$ 0,14—4% при степени окисленности NO 65—75%. Р-р содержал 50—80 *г/л* CaO и 10—20 *г/л* нитрит-нитратных солей. Окружная скорость дисков $v = 14 \div 28$ *м/сек*, объемная скорость газов $w = 200 \div 500$ *м³/м³* абсорбера в час. Установлено, что гидродинамич. условия в аппарате и конвективная диффузия определяются v и w, при увеличении которых до оптимальных величин скорость абсорбции быстро возрастает. Выведены ур-ния для определения коэф. абсорбции для различных условий. Установлено, что в условиях высокотурбулентного режима окислы N при малых конц-иях (0,14—0,3%) поглощаются значительно лучше, чем в насадочных башнях. Оптимальное кол-во жидкости составляет 19—21% объема абсорбера. Скорость и направления горизонтального перемещения жидкости не оказывают заметного влияния на скорость абсорбции в случае необратимого процесса. Максим. степень абсорбции при миним. затрате энергии достигнута при установке на валу абсорбера 4 перфорированных дисков с 14—16 лопатками при расстоянии между дисками, равном 0,6—0,7 диаметра дисков. Библ. 5 назв. Г. Рабинович

47325. Влияние основных физико-химических факторов на скорость абсорбции окислов азота раствором $Ca(OH)_2$ в механических абсорберах с большим числом оборотов. Сообщение II. Ганз С. Н., Локшин М. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1525—1535

Опыты в основном проводили при конц-ии окислов N 0.25—2,25%, степени окисленности NO 60—65%, т-ре 65—75°, содержании в р-ре 3—4,5 *г/л* активной CaO и от 0 до 470—500 *г/л* Ca-нитрит-нитрата (I), объемной скорости газа 400 *м³/м³ час*, окружной скорости дисков 23 *м/сек*. Установлено, что скорость абсорбции окис-

лов N уменьшается с повышением т-ры > 45—$50°$, увеличивается при увеличении конц-ии окислов N, при отсутствии в р-ре I не зависит от конц-ии CaO в р-ре, уменьшается при увеличении конц-ии I, но увеличение конц-ии CaO в этом случае тормозит уменьшение скорости абсорбции. Выведены ур-ния для определения коэф. абсорбции для различных условий. Установлено, что в условиях высокотурбулентного режима абсорбция N_2O_3 и NO_2 протекает практически с одинаковой скоростью. Преимущественное накопление $Ca(NO_3)_2$ в р-ре объясняется быстрым окислением NO в NO_2 в жидкой фазе и инверсией нитрита в нитрат в условиях опыта. Библ. 6 назв. Г. Рабинович

47326. Производство синильной кислоты методом Андрусова. Пири (The manufacture of hydrocyanic acid by the Andrussow process. Pirie J. M.), Platinum Metals Rev., 1958, 2, № 1, 7—11 (англ.)

Обзор. Типы катализаторов, применяемых при синтезе HCN из газовых смесей воздуха с CH_4 и NH_3 по р-ции: $CH_4 + NH_3 + 1^1/_2O_2 \rightarrow HCN + 3H_2O$. Сетки из Pt или металлов платиновой группы; платиновые катализаторы на носителе. Промышленные технологич. схемы. Библ. 8 назв. Л. Херсонская

47327. Синтез цианистоводородной кислоты. Часть 14. Синтез цианистоводородной кислоты под высоким давлением. Хориути, Сато, Исидзука (Horiuti Juro, Sato Toshio, Ishizuka Kazuhiko), Сёкубай, Catalyst, 1957, № 14, 7—16 (японск.; рез. англ.)

Синтез HCN из CO и NH_3 при повышенном (10—20 *кг/см²*) давл. позволяет устранить недостатки, имеющие место при проведении этого процесса под атмосферным давлением. В определенных условиях удается получить такой же выход HCN при более низкой (550°) т-ре и большей (2000—12000 об/об.) объемной скорости, чем в случае проведения процесса под атмосферным давлением. Для промышленных целей изготовление реактора из медно-алюминиевого сплава является более целесообразным, чем применение для этих целей кварца. Часть 13 см. РЖХим, 1958, 43837. Библ. 8 назв. Л. Херсонская

47328 П. Очистка закиси азота. Сува [Сёва Дэнко Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6868, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18512 (англ.)]

Закись N, содержащую NH_3, NO_2, NO, CO_2 и т. д., очищают промыванием водн. р-рами H_2SO_4 и щелочи, а затем пропускают через слой PbO_2 и слой натронной извести. Г. Рабинович

47329 П. Способ получения гидразина. Коль (Verfahren zur Herstellung von Hydrazin. Kohl Viktor) [Fritz Frutiger]. Пат. ФРГ 1008264, 31.10.57

Способ получения N_2H_4 р-цией гипохлорита щел. металла и NH_3 в присутствии коллоида (клея, желатины, белка и т. д.) отличается тем, что для предупреждения побочной р-ции NH_2Cl с N_2H_4, при которой образуется N_2, в 1-й ступени при 5—10° смешивают NH_3 (газ или жидкий) с гипохлоритом в эквивалентных кол-вах, необходимых для получения NH_2Cl, и непосредственно затем во 2-й ступени добавляют горячую (120—135°) смесь NH_3, взятого в 50—70-кратном избытке с H_2O-паром. Затем из реакционной смеси отгоняют избыток NH_3 и возвращают его во 2-ю ступень. Г. Рабинович

47330 П. Способ получения гидразина концентрации выше 95%. Уомер, Райкер (Verfahren zur Herstellung von mindestens 95% igem Hydrazin. Womer Robert L., Ryker Don W.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Швейц. пат. 315575, 15.10.56

Гидразин конц-ии $\geqslant 95\%$ получают из его разб. р-ра, полученного при р-ции NaOH с Cl_2 и NH_3. Конц-ию N_2H_4 в р-ре повышают до 25—64% дистилляцией воды, затем обрабатывают р-р NaOH в соотношении $\geqslant 1$ моль NaOH на 1 моль удаляемой воды, дистиллируют р-р под пониженным давлением при т-ре $> 60°$ (60—80°) и конденсируют пары конц. N_2H_4. Остаток (NaOH-моногидрат) применяют снова для получения разб. р-ра N_2H_4. Приведена схема. Г. Рабинович

47331 П. Способ стабилизации гидразина против разложения при соприкосновении с медью. Арнолд, Джеймисон (Method for stabilizing hydrazine against decomposition by copper in contact therewith. Arnold Orlan M., Jamison Robert M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2771343, 20.11.56

Для торможения р-ции автоокисления N_2H_4, катализатором для которой является Cu (и др. загрязнения, напр. Cl′), растворимость Cu в N_2H_4 или в водн. р-ре N_2H_4 понижают, добавляя к N_2H_4 $\geqslant 0{,}001$ (до 0,02) моля карбоната и (или) бикарбоната щел. металла (Na). Г. Рабинович

Содовая промышленность

47332. Технический прогресс и экономика производства кальцинированной соды. Рыдник В. Л., Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 3—25

47333. Перспективы переработки природной соды в Китае. Хоу Дэ-бан, Кэсюэ тунбао, 1955, № 11, 72—75 (кит.)

47334. Пуск в эксплуатацию содовых заводов в Яникове (ПНР) (Ruszyły Janikowskie Zakłady Sodowe. K. L.), Chemik, 1957, 10, № 12, 380—382 (польск.)

В ноябре 1957 г. введены в эксплуатацию крупнейшие в Польше содовые з-ды в Яникове, построенные по проекту советских инженеров при их непосредственном участии в монтаже и пуске. До 1960 г. произ-во соды должно возрасти до 800 *т* в сутки. И. Чулкова

47335. Влияние введения NH_3 в карбонизационную колонну на производительность процесса карбонизации. Пишингер, Конечный (Wpływ wprowadzenia NH_3 do kolumny karbonizacyjnej na wydajność procesu karbonizacji. Pischinger E., Koneczny H.), Przem. chem., 1957, 13, № 9, 524—527 (польск.; рез. русск., англ.)

В заводских опытах в середину карбонизационной колонны при 40° подавали NH_3-газ, причем производительность колонны достигала 75% (без введения NH_3 — 65%). Это показывает, что летом при высокой т-ре охлаждающей воды в колонну следует вводить NH_3. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36790. Г. Рабинович

47336. Получение высококачественного поташа из содо-поташных растворов глиноземного производства. Соколовский А. А., Кузнецова Т. Н., Павлова К. Л., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 533—534

Разработаны два варианта технологич. процесса получения поташа: 1) вариант с переработкой щелоков без окисления соединений S и с выпуском 2 сортов поташа — высококачественного продукта, содержащего (в %): K_2CO_3 99, Na_2CO_3 0,3, K_2SO_4 0,2, окисляемых соединений S, в пересчете на $K_2SO_3 > 0{,}05$, и в меньшем кол-ве — поташа пониженного качества; 2) вариант с применением окислительной прокалки и получением общего кол-ва поташа в виде высококачественного продукта, содержащего (в %): K_2CO_3 99,4, Na_2CO_3 0,2, K_2SO_4 0,5, окисляемых соединений серы в пересчете на K_2SO_3 — 0,00 ÷ 0,01%. Н. Ширяева

47337. Исследование реологических свойств суспензий содового производства. Романец А. С., Тр. Н.-и. ин-та основной химии, 1957, 10, 212—225

47338 С. Сода кристаллическая (Produkty nieorganiczne. Soda krystaliczna). Польск. стандарт С-84003: 1956.

Стандарт на $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. В. Елинек

47339 П. **Производство карбоната калия из хлористого калия и карбонизированного аммиачного раствора.** Фоллоус, Хойт, Смит (Production of potassium carbonate from potassium chloride and ammoniated carbon dioxide. Follows Alan G., Hoyt Ernest B., Smith Earl W.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2767051, 16.10.56

Через колонку с органич. катионитом (К) (типа сульфированных фенольных или полистирольных смол, либо смол на основе карбоновых к-т) в NH_4^+-форме пропускают конц. водн. р-р KCl в кол-ве 65—85 *г* KCl на 1 *л* К. Скорость пропускания р-ра обеспечивает извлечение из него $\geqslant 95\%$ К. Р-р NH_4Cl, вытекающий из колонки, направляют на регенерацию NH_3. После этого К промывают водой до удаления Cl^--иона. Объем промывных вод в 3—4 раза превышает объем р-ра KCl. Противотоком к направлению движения р-ра KCl через К пропускают водн. карбонизированный р-р NH_3, в котором мол. соотношение $NH_3 : {}^1/_2CO_2$ равно 0,55—0,65. Кол-во этого р-ра превышает стехиометрически необходимое для обменной р-ции с ионами K^+ К. Вытекающий из колонки поток жидкости содержит обычно ~ 100 *г/л* $KHCO_3$, 28 *г/л* NH_3 и 55 *г/л* CO_2. Для получения твердого K_2CO_3 и регенерации NH_3 и свободного CO_2 дальнейшую переработку р-ра ведут одним из 3 способов: 1. Р-р предварительно нагревают до 25—90°, а затем упаривают на 40—60% путем сжигания подогретого газа (в токе O_2) в объеме р-ра. При этом из р-ра удаляется 98% присутствовавшего в нем NH_3, который вместе с CO_2 возвращают в цикл. Р-р вторично упаривают таким же способом до выделения твердого K_2CO_3. 2. Подогретый р-р вводят в верхнюю часть дистиллятора, где происходит десорбция NH_3 (98%) и свободного CO_2, а также превращение большей части (85—90%) $KHCO_3$ в K_2CO_3. Процесс проходит при 80—100° и атмосферном давлении. Вместе с NH_3 и CO_2 из р-ра удаляется до 10% воды. Р-р K_2CO_3 обрабатывают CaO для превращения небольшого кол-ва $KHCO_3$ в K_2CO_3; $CaCO_3$ отфильтровывают; р-р упаривают до выделения твердого K_2CO_3. 3. Р-р обрабатывают в дистилляторе, как во 2-м способе. Р-р, оставшийся после дистилляции летучих компонентов, подают в каустификатор, где в него вводят KOH в кол-ве, достаточном для превращения в K_2CO_3 присутствующего в р-ре $KHCO_3$. Выход K_2CO_3 (в расчете на KCl) $> 95\%$. Регенерированный NH_3 вместе с CO_2, как и во 2-м способе, возвращают в цикл.

Л. Херсонская

См. также: Комплект приборов для автоматизации произ-ва соды 47091. Автоматизация станции абсорбции содового з-да 47092

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

47340. **Пути развития технологии минеральных солей.** Позин М. Е., Копылев Б. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 6, 677—686

Обзор. Библ. 120 назв. Н. Ширяева

47341. **Исследование компонентов рассола, получаемого при вымывании солевых месторождений.** Эгава, Фукуда, Хаяси, Табути (Egawa Tsutomu, Fukuda Takashi, Hayashi Junichi, Tabuchi Juzo), Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 1, 40—44 (японск.; рез. англ.)

Приведены анализы рассолов каждого сезона из ряда основных солевых месторождений Японии и собрана соответствующая информация о произ-ве солей из рассолов этих месторождений. Библ. 5 назв.

Л. Херсонская

47342. **Концентрирование раствора хлористого натрия методом замораживания. Часть I. Предварительное сообщение.** Окабэ, Сакаи (Okabe T., Sakai S.), Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1955, 19, № 10, 33—39 (японск.; рез. англ.)

Изучали процесс быстрого замораживания 5%-ного р-ра NaCl, при этом получали игольчатые кристаллы, которые отделяли от исходного р-ра центрофугированием. Кристаллы содержали $< 0,7\%$ исходной NaCl. Опыты показали, что возможно быстро концентрировать р-р NaCl вымораживанием воды. Библ. 7 назв.

Ким-Су-Ен

47343. **Развитие производства соляной кислоты и сульфата натрия.** Харди (The evolution of the hydrochloric acid and saltcake industry. Hardie D. W. E.), Industr. Chemist, 1955, 31, № 365, 281—286 (англ.)

47344. **Выход сульфата при обжиге сульфида меди.** Лефевр, Ван-Тиггелен (Rendement en sulfate dans le grillage du sulfure de cuivre. Lefevre M., M-lle, Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 7-8, 491—501 (франц.)

Рассмотрен механизм сульфатизирующего обжига Cu-сульфидов. $CuSO_4$ образуется при р-ции первоначально полученной CuO с SO_2 и $0,5O_2$. Опыты показали, что при обжиге природных Cu-сульфидов (борнита и халькопирита) максим. выход $CuSO_4$ достигается при постепенном нагревании до 650°. Выход зависит от общего содержания Cu в обжигаемом материале. Добавка окиси или карбоната Cu повышает выход.

Г. Рабинович

47345. **Новый метод конверсии $MgCl_2$ в MgO и HCl.**— (New process converts $MgCl_2$ into MgO, HCl.—), Chem. Engng, 1956, 63, № 8, 346—349 (англ.)

Приведена схема и описание установки на з-де International Minerals and Chemical Corp. в Карлсбаде (шт. Нью-Мексико, США) производительностью 10 000 *т/год* 99,5%-ной MgO и 54 000 *т/год* 31,5%-ной HCl-к-ты. Установка перерабатывает отбросный рассол произ-ва K_2SO_4 из лангбейнита $[K_2Mg_2(SO_4)_3]$ и KCl, содержащий (в %): $MgCl_2$ 16,7, $MgSO_4$ 7,7, KCl 5,7, NaCl 3,3. Рассол из 1-го отстойника вместе с ретурной пульпой, содержащей конц. р-р $MgCl_2$ и кристаллы $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлита), $MgSO_4 \cdot H_2O$ (кизерита) и NaCl, подают непрерывно в реакторы, где при 65° образуются кристаллы $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ (каинит), которые вместе с NaCl отделяют во 2-м отстойнике и на фильтре, репульпируют в воде, причем при 42° кристаллизуется $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (леонит), возвращаемый на произ-во K_2SO_4, а NaCl растворяется и идет в отброс. Маточный р-р из 2-го отстойника, содержащий 24% $MgCl_2$ и 11% других солей, выпаривают в аппарате с погружным горением до конц-ии 32% $MgCl_2$. Из горячей пульпы (105°) в 3-м отстойнике отделяют кизерит, карналлит и NaCl, возвращаемые в реакторы, а из маточного р-ра при охлаждении до 55° кристаллизуются NaCl и KCl, которые отделяют в 4-м отстойнике и возвращают в реакторы. Маточный р-р из 4-го отстойника упаривают до конц-ии $\sim 50\%$ $MgCl_2$ и охлаждают на вращающемся барабане, причем кристаллизуется смесь гекса- и тетрагидратов $MgCl_2$. Смесь высушивают до содержания 62—64% $MgCl_2$, а затем подают во вращающуюся 1-ю печь, нагреваемую газовой горелкой, где $MgCl_2$ разлагается. Из печи выходят: продукты горения и разложения, содержащие 13% HCl и 22—24% H_2O, проходящие последовательно 5 башен для получения

HCl-к-ты; 80%-ная MgO (содержащая 12% $MgSO_4$ и хлориды Na, K и Mg), которую после охлаждения гранулируют (с добавками для спекания и восстановления) и затем подают во 2-ю печь, где при 1600—1650° улетучиваются NaCl и KCl, разлагается $MgSO_4$ и получается гранулированная 99,5%-ная MgO.

Г. Рабинович

47346. Исследование утилизации отложений гипса в аппарате для выпаривания раствора соли. Нагаи (Nagai Shoichiro), Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1957, 11, № 3, 146—147 (японск.)

47347. Цианамид кальция. Балленден (Calcium cyanamide. Ballenden A. M.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, 11, № 3, 50—54 (англ.)

Обзор. История произ-ва $CaCN_2$, его химизм и кинетика процесса. Свойства $CaCN_2$, цианамидные удобрения, $CaCN_2$ как исходный материал для ряда синтезов (меламин-формальдегидные смолы, соли гуанидина, тиомочевина и др.). Краткое описание нового цианамидного з-да в Уитбенке, производящего $CaCN_2$ для нужд золотодобывающей пром-сти Южной Африки.

Л. Херсонская

47348. Фундаментальные исследования процесса дистилляции цинка. Кусима, Аманума, Савадзима (Kushima Isao, Amanuma Tsuyoshi, Sawajima Tetsuro), Нихон котё кайси, J. Mining Inst. Japan, 1957, 72, № 821, 25—29 (японск.; рез. англ.)

Исследовано восстановление в атмосфере CO нескольких соединений Zn (ZnO, $ZnFe_2O_4$, $ZnFeSiO_4$ и Zn_2SiO_4), присутствующих в шлаке, получаемом при выплавке Pb. Образцы этих соединений смешивали с углеродом и полностью восстанавливали при т-рах 800, 920, 1050 и > 1150°. Шихта для восстановления составлялась как с добавками $CaCO_3$, так и без них. Библ. 9 назв.

Л. Херсонская

47349. Крупномасштабное производство соединений бора. Джеррард (Boron compounds in the big business bracket. Gerrard W.), Chem. Prod., 1957, 20, № 12, 489—492 (англ.)

Обзор. Быстрый рост (за последние 12 лет) произ-ва соединений B. Особенности и области крупномасштабного произ-ва и применения борогидридов, в частности борогидрида Na, а также органич. производных B (тетрагалогениды, бороводороды, «полимеры B», бортетрафенил Na). Применение B для вулканизации каучука и защиты металлов. Библ. 27 назв.

Л. Херсонская

47350. Производство глинозема — первая ступень производства алюминия. Рис, Кандифф (In aluminum production the first stage is alumina. Reese Kenneth M., Cundiff W. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 9, Часть 1, 1672—1680 (англ.)

Приведены схема, описание произ-ва Al_2O_3 на з-де Koiser Aluminum and Chem. Corp. в Батон Руж (шт. Луизиана, США). Сырьем служат ямайский боксит, содержащий моногидрат (I) и тригидрат (II) Al_2O_3, и суринамский боксит, содержащий II. Ввиду того, что II выщелачивается значительно легче I, з-д применяет измененный 2-ступенчатый способ Байера. Библ. 6 назв.

Г. Рабинович

47351. Извлечение йода из буровых вод Апшерона методом воздушной десорбции. Сообщение 2. Десорбция йода на полузаводской установке в кислой и щелочной среде. Зульфугарлы Д. И., Абдуллаева М. И., Панахзаде А. Х., Гурвич Г. Б., Лисицина К. В., Авидон С. И., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1955, № 4, 11—20 (рез. азерб.)

47352. Дискуссия по статье: Флетчер, Моррис, Уэйн «Основы процесса экстракции растворителями для выделения чистого ниобия из руд или феррониобия». — (Outline of a solvent extraction process for the purification of niobium from ores or from ferroniobium by. J. M. Fletcher, D. F. C. Morris, A. G. Wain. Discussion). Bull. Instn Mining and Metallurgy, 1956, № 601, 89—98 (англ.)

К РЖХим, 1958, 11874

47353 П. Способ стабилизации водного раствора перекиси водорода. (Procédé pour la stabilisation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et solution stabilisée par ce procédé) [Buffalo Electro-Chemical Co., Inc.]. Швейц. пат. 312173, 29.02.56

К водн. р-ру H_2O_2 добавляют > 0,0002 вес.% металлич. колл. Sn, полученного при пропускании электрич. дуги между Sn-электродами, предпочтительно в дистил. воде.

Г. Рабинович

47354 П. Способ получения тонкодисперсного металлического натрия. Корнейл (Method of producing finely divided metallic sodium. Corneil Ernest R.) [E. I. du Pont de Nemoure and Co.]. Пат. США 2751288, 19.06.56

Металлич. Na плавят и диспергируют при перемешивании в инертной жидкости (ИЖ) (петр. эфир, циклогексан, гептан, толуол, этилбензол, ксилол), имеющей т-ру кипения выше т-ры плавления Na. Диспергирование ведут в защитной атмосфере. Понижая затем давление, ИЖ испаряют с одновременным охлаждением металла до т-ры ниже точки его плавления. Пузырьки, выделяющиеся из ИЖ при испарении, предотвращают коалесценцию частиц металла, который затвердевает и извлекается в форме отдельных шариков диам. 2—50 μ (90% имеет диам. < 5 μ). В частности, в ксилоле (250 *мл*) диспергирование Na (250 г) ведут при атмосферном давлении и т-ре 112°. Перемешивание при этой т-ре продолжают в течение 30 мин., после чего давление снижают до 30 *мм* рт. ст. Перемешивание продолжают и в процессе испарения. Метод пригоден для крупномасштабного произ-ва.

Л. Херсонская

47355 П. Очистка рассола. Кейди, Джульен, Сондерс (Brine purification. Cady William R., Julien Arlie P., Saunders Donald J.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2764472, 25.09.56

Предложен непрерывный процесс получения чистых кристаллов NaCl из рассола, содержащего (в *г/л*): NaCl 250—310; $CaSO_4$ 1,5—5,1; $CaCl_2$ 0,2—2,3; $MgCl_2$ 0,05—0,64 и $SrSO_4$ 0,02—0,12. Такой рассол при 60—100° (90—100°) контактируют с р-ром Na_2SO_4. Кол-во Na_2SO_4 должно быть достаточным для р-ции с находящимися в рассоле хлоридами Ca и Mg; конц-ия Na_2SO_4 в получаемой смеси составляет 4—12 *г/л*. Продолжительность контактирования двух р-ров при указанной т-ре < 1 (> ½) часа. В результате обменной р-ции в осадок выпадает значительная часть Ca в виде $CaSO_4 \cdot ½H_2O$, $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$ и смеси этих солей. Маточный р-р, содержащий ~2—3 *г/л* $CaSO_4$, отделяют декантацией от осадка и при 60—110° (80—110°) обрабатывают карбонатом щел. металла, в частности Na_2CO_3, и гидроокисью щел. или щел.-зем. металла, в частности $Ca(OH)_2$. Эти реагенты берут в небольшом избытке против стехиометрически необходимого кол-ва для осаждения $CaCO_3$, $SrSO_3$ и $Mg(OH)_2$. Полученный осадок карбонатов и гидроокисей отделяют от р-ра хлорида и сульфата Na. Такой р-р, содержащий в виде примеси 0,005 *г/л* Ca, 1,2 *мг/л* Mg, 0,7 *мг/л* Sr, упаривают, получая кристаллы чистого NaCl и р-р Na_2SO_4 (обычно с конц-ней ~50 *г/л*). Р-р возвращают в цикл на операцию осаждения $CaSO_4$.

Л. Херсонская

47356 П. Приготовление цианатов щелочных металлов. Хаупт (Preparation of alkali metal cyanates

Houpt Alfred Gordon) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2770525, 13.11.56

Р-цию получения цианатов щел. металлов (I) проводят в среде расплавленного I. В сосуде из Ti расплавляют определенное кол-во I (полученного из ранее проведенного цикла) и при т-ре > 550° (600—650°) добавляют N-содержащее органич. соединение, в частности дициандиамид, мочевину. Одновременно прибавляют карбонат щел. металла, в частности Na_2CO_3 или K_2CO_3. Р-ция протекает примерно за 30 мин. Температурный режим (600—650°) позволяет сократить продолжительность р-ции и снизить до минимума разложение NH_3 и образование цианидов. Пример. В сосуд, рассчитанный на 1,8 *кг* расплава, подают ~ 0,9 *кг* I и расплавляют при 610 ± 10°. Затем к расплаву постепенно добавляют ~ 0,76 *кг* 99%-ного Na_2CO_3 и ~ 0,45 *кг* 99%-ного дициандиамида. Реагенты вводят со скоростью, соответствующей ~ 5,4—6,8 *кг/час*. Продолжительность р-ции 20 мин. Извлечение I очень высокое; содержание в нем цианида < 0,002%. Л. Херсонская

47357 П. **Получение монокристаллов фосфита аммония.** Охара, Гисаку. Японск. пат. 2832, 16.04.56

К насыщ. водн. р-ру $(NH_4)_3PO_3$ добавляют водн. р-р NH_3, доводят pH р-ра до 4,1—5,0. Затем постепенно понижают т-ру р-ра или поддерживают ее на одном и том же уровне и из отдельного резервуара подают пересыщенный р-р $(NH_4)_3PO_3$. Зародышевые кристаллы, подаваемые в р-р, или все время перемешивают в р-ре или же оставляют в состоянии покая. Пример. К маточному р-ру $(NH_4)_3PO_3$ добавляют водн. р-р NH_3 и доводят pH р-ра до 5,0. В течение 21 дня оставляют р-р в покое при т-ре 5,5°. В результате получают монокристаллы $(NH_4)_3PO_3$, у которых длина в направлении оси *X* равна 26 *мм*, в направлении оси *Y* 26 *мм* и в направлении оси *Z* 50 *мм*. В. Зломанов

47358 П. **Обезвоживание дигидрата хлористого магния.** Мунаката Хидэдзи [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1124, 17.02.56

30%-ный HCl (газ) обрабатывают 90%-ной H_2SO_4 и получают 90%-ный HCl (газ). Его нагревают до 600°, пропускают через нижнюю камеру, где находится $MgCl_2 \cdot xH_2O$ для обезвоживания, и получают 60%-ный HCl (газ) с т-рой 470°. 60%-ный HCl (газ) подают в среднюю камеру для обезвоживания $MgCl_2 \cdot xH_2O$ и получают 45%-ный HCl (газ) с т-рой 330°. 45%-ный HCl (газ) подают в верхнюю камеру, где находится $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, и получают 30%-ный HCl (газ) с т-рой 200°. 30%-ный HCl (газ) регенерируют обработкой H_2SO_4 (с превращением в 90%-ный HCl) и возвращают в цикл. $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ подают непрерывно в верхнюю камеру. Г. Рабинович

47359 П. **Получение металлического бора высокой чистоты.** Камбаяси Йосинобу. Японск. пат. 8256, 16.11.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18513 (англ.)]

Аморфный В и Mg-борид, полученный восстановлением B_2O_3 магнием, обрабатывают HCl в атмосфере H_2. Mg-борид при растворении в HCl — к-те дает смесь газов, содержащую (в %): B_2H_6 40, B_4H_{10} 30, B_5H_9 15, B_5H_{11} 10 и B_6H_{10} 5, которые все (за исключением B_2H_6) удаляются при охлаждении до т-ры ниже —18°. При неполном сгорании B_2H_6 получается осадок аморфного В (на холодном барабане). Для получения чистого кристаллич. В аморфный В рекристаллизуют при постепенном охлаждении из плава Al, содержащего 0,03% Na и 0,13% NaF. Чистота продукта 99,999%. Г. Рабинович

47360. П. **Получение стабильной зернистой двуокиси титана.** Хориути Фукаси, Фукуда Мицуёси, Китабаяси Сокити. Японск. пат. 6869, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18514 (англ.)]

Ti-руду спекали с 20—40% Na-солей и восстанавливали при 1200—1400°; при этом получили чугун и Ti-шлак (ТШ). Последний нагревали при 1200°, охлаждали, измельчали и экстрагировали разб. к-той для удаления примесей. Пример. 1000 ч. Ti-руды, содержащей (в %): FeO 31,34, Fe_2O_3 21,07, TiO_2 40,44 и SiO_2 1.73, спекали с 132 ч. Na_2CO_3 и восстанавливали при 1300—1350° древесным углем; расплавленный чугун отделили и нагревали ТШ 30—60 мин. при 1200°. При этой обработке получили ТШ, содержащий (в %): FeO 1,81, TiO_2 68,5, SiO_2 5,72, Fe_2O_3 0,36, Al_2O_3 2,13, MgO 6,01, MnO 1,11 и Na_2O 13,48. После экстракции измельченного ТШ разб. H_2SO_4 получили продукт состава (в %): TiO_2 86,07, SiO_2 1,74, FeO 1,63, Fe_2O_3 0,85, Al_2O_3 1,62, MgO 5,02 и MnO 0,58. Г. Рабинович

47361 П. **Реактор и другая аппаратура для получения металлов из их галогенидов.** Мюнстер, Шлейхер (Behälter und sonstige Apparateteile zur Herstellung von Metallen aus ihren Halogeniden. Münster Arnold, Schleicher Hans Walter) [Metallgesellschaft A.-G.] Пат. ФРГ 1001873. 11.07.57

Предназначенную для получения металлов IV группы из их галонидов аппаратуру или по крайней мере ответственные ее части выполняют из Ti, Zr или их сплавов. Внутреннюю поверхность аппаратуры обрабатывают при высокой т-ре N_2 или NH_3, создавая на ней слой соответствующего нитрида. Применяют также покрытия из нитридов Hf и металлов группы V. Аппаратура может быть изготовлена из нержавеющей стали и плакирована одним из указанных выше металлов. Л. Херсонская

47362 П. **Получение цианамида свинца.** Сакаи Масатика [Синъэцу кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1129, 17.02.56

Для получения $PbCN_2$ (I) действуют $Ca(HCN_2)_2$ (II) на $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ (III) или на смесь $PbCl_2$ и III. В процессе не применяют щелочи и водн. р-ров $PbCl_2$; полученный I отличается высокой чистотой и дает антикоррозионную краску высокого качества. Пример. К 100 ч. PbO и 160 ч. 36%-ного р-ра NaCl добавляют 15 ч. 10 н. HCl и нагревают 1 час при 100—105°, получают 116 ч. III, чистота 94,3%; к полученному III прибавляют 540 ч. р-ра II в цианамиде (конц-ия 4,5 *г* в 100 *мл* р-ра) и проводят р-цию в течение 1 часа при 70°, получают 114 ч. I 90%-ной чистоты. В. Каратаев

47363 П. **Способ отделения тетрахлорида гафния от тетрахлорида циркония.** Итон (Process for separating hafnium tetrachloride from zirconium tetrachloride. Eaton Russell B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2744060, 1.05.56

Смесь паров $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ поступает в среднюю часть ректификационной колонки (К), орошаемой расплавленным NaCl, KCl или их эвтектич. смесью. Соль растворяет пары тетрахлоридов, и после некоторого периода работы К (с полным возвратом флегмы) в верхней ее части концентрируется обогащенный $HfCl_4$, а в нижней — обогащенный $ZrCl_4$ продукт. В процессе ректификации в кубе К поддерживается т-ра 350—600° (350—900), в нижней части К 350—500° и в верхней части К 330—500° (330—350). Пример. Из смеси, содержащей 2,4% Hf (в пересчете на окислы), после ректификации в течение 4 час. получают продукт, содержащий 4,4% Hf. Л. Херсонская

47364 П. **Очистка фосфорной кислоты от мышьяка.** Канаяма Нобуки, Ямамото Минору, Оямa Кэйдзи [Рин Кагаку Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 6267, 7.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51 № 22, 18503 (англ.)]

К 1 *кг* р-ра H_3PO_4, содержащего 30,4% H_3PO_4 и 0,03% As, добавили 30 *г* сульфида P (27,2% P, 72,8% S) и перемешивали в течение 1 часа. Образовавшийся As_2S_3, адсорбированный избытком сульфида P, отделяли на стеклянном фильтре. Конц-ию As в к-те можно понизить до $< 10^{-5}$ вес.%. Г. Рабинович

47365 П. Спеченные карбидные составы и способ их получения. Уэлборн (Sintered carbide compositions and method of making the same. Wellborn William W.) [Firth Sterling, Inc.]. Пат. США 2753621, 10.07.56

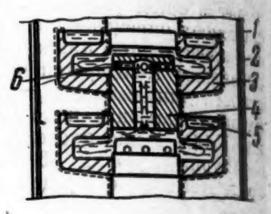
Отдельно приготовленные Cr_3C_2 и Cr_4C смешивают со связующим металлом (Co или Ni) и подвергают совместному размолу. Полученная смесь содержит (в вес. %): Cr_3C_2 ~ 40—60, Cr_4C 25—45 и Co или Ni ~ 10—12. Общее кол-во карбидов в смеси ~ 86—90 вес. %. Весовые соотношения $Cr_3C_2 : Cr_4C = 1:1 \div 7:3$. В состав можно добавлять материал, служащий для очистки границ зерен, в частности металлич. Cu (~ 0,5—2,0 вес.%) или карбид W (~ 0,5—3 вес. %). Предпочтительно применение Cu. Предложен состав смеси (в %): Cr_3C_2 53, Cr_4C 35, Ni 11, Cu 1. Порошкообразную смесь прессуют под давл. ~ 1550 *ат* в заготовки, длина которых во много раз больше толщины получаемых из этой заготовки изделий. Перед прессованием в состав можно вводить 1,5% парафина. Заготовку предварительно спекают в течение часа при 705°, после чего ее разрезают в поперечном направлении на нужное кол-во изделий. Эти изделия вторично спекают 30—90 мин. при 1480—1540°. Оба спекания ведут в атмосфере H_2. Готовые твердые изделия обладают во всех направлениях примерно таким же коэф. расширения, как и сталь. Исходные продукты — карбиды Cr — получают при нагревании соответствующих стехиометрич кол-в Cr_2O_3 и Т до 1480°. Л. Х.

47366 П. Получение селенидов и теллуридов. Ниче (Preparation of chalcogenides. Nitsche Rudolf) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2767049, 16.10.56

Al_2Se_3 или Al_2Te_3, содержащий избыток металлич. Al (2—5, в частности 2 *г-атома* Al на 1 *г-атом* селенида или теллурида), растворяют в конц. водн. NH_3-р-ре (взятом с некоторым избытком). В случае Al_2S_3 р-р для начала р-ции подогревают до ~ 50—60°. При растворении Al_2Te_3 р-ция экзотермична и для ее регулирования необходимо охлаждение до 30—40°. Полученный $(NH_4)_2Se$ или $(NH_4)_2$ Te отфильтровывают от Al и нерастворимого продукта, образующегося при р-ции, в частности от $Al(OH)_3$. К фильтрату постепенно добавляют аммиачный р-р водорастворимой соли Zn или (и) Cd (сульфат, нитрат или ацетат), образующей с NH_3 комплексные соединения. При этом выпадает осадок селенида (теллурида) Zn либо, соответственно Cd, или же смешанного селенида (теллируда) Zn-Cd. Процесс ведут в защитной атмосфере неокисляющего газа, напр. N_2. Полученный продукт отделяют от р-ра, промывают водой и сушат, предпочтительно в вакууме. Селениды или теллуриды Zn и Cd, полученные таким путем, характеризуются высокой степенью чистоты при ~98%-ном извлечении и могут применяться для люминесцентных составов и полупроводников. Л. Херсонская

47367 П. Аппарат для абсорбции газов жидкостями, в частности для получения соляной кислоты. Герман (Vorrichtung zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten, insbesondere zur Erzeugung von Salzsäure. Herman Albert) [Elektrechemische Werke Rheinfelden (I. G. Farbenindustrie A.-G. in Auflösung)]. Пат. ФРГ 848799, 2.08.56

Аппарат имеет цилиндрич. стальной кожух *1*, гуммированный внутри (слой *2*), в котором находится стойка, состоящая из нескольких десятков полых тарелок *3*, соединенных ниппелями *4* и имеющих вверху желоб *5*. Сверху *4* закрыт, высверлен по оси и имеет радиальные отверстия *6*, через которые поступающая снизу охлаждающая жидкость (вода) проходит во внутреннюю полость *3*, а оттуда в осевое отверстие *4* и т. д. Абсорбент стекает по *3* снаружи противотоком к поступающему снизу газу. Для абсорбции HCl и других коррозионнодействующих газов *3* и *4* изготовляют из графита или содержащих его материалов. Г. Рабинович



47368 П. Продукт, содержащий двуокись марганца. Уэлш, Холмс (Manganese dioxide product. Welsh Jay Y., Holmes Russell A.) [Manganese Chemicals Corp.]. Пат. США 2757071, 31.07.56

Для получения продукта (применяемого в качестве деполяризатора в сухих батареях), содержащего MnO_2, $MnCO_3$, осажденный из содержащих CO_2 водн. р-ров аммонийных комплексов Mn, нагревают на воздухе до 250—300°. Нагревание продолжают до превращения ≥50% карбоната в MnO_2. Такой частично окисленный продукт (ЧОК), содержащий, обычно ~70—85% MnO_2, подвергает дополнительной обработке с целью повышения содержания MnO_2 и изменения его кристаллич. структуры. Это достигают нагреванием ЧОК в течение 12—48 час. в водн. р-ре электролита (Э). Рекомендуют водн. р-ры (обычно 5—20%-ные) неорганич. солей (NH_4Cl, $ZnCl_2$), к-т (HCl, H_2SO_4) или обладающую электропроводностью водопроводную воду. Т-ра нагрева (~ 90°) не превышает т-ры кипения данного Э. После обработки Э отделяют ЧОК от р-ра, нагревают до 175—210° и охлаждают. Такой продукт содержит ~ 90—84% MnO_2 и обладает кристаллич. структурой пиролюзита. Л. Херсонская

47369 П. Обработка пиритов хлором. Амия. Японск. пат. 6865, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 22, 18514 (англ.)

При обработке хлором суспензии измельченных пиритов в воде получают р-р H_2SO_4, сульфатов, HCl и хлоридов. Пример. 1000 *г* пирита состава (в %): S 53,79, Fe 44,99, SiO_2 1,22, измельченного до размера < 0,18 *мм*, суспендировали в 7520 *г* воды и обработали 1310 *л* Cl_2 в течение 10 час. при 50°; получили р-р, содержащий (в *г*): $FeCl_3$ 1021, HCl 3681 и H_2SO_4 1646. Аналогично обработали пирит состава (в %): S 34,96, Cu 28,98, Fe 31,22 и SiO_2 4,96, и получили р-р содержащий (в *г*): $FeCl_3$ 709, $CuCl_2$ 452, HCl 2392, H_2SO_4 1070 и SiO_2 49,2. Г. Рабинович

47370 П. Способ удаления растворенного соединения железа из водного раствора аммиачного комплекса марганца. Уэлш (Method of removing a dissolved iron compound from an aqueous solution of an ammonio complex of manganese. Welsh Jay Y.) [Manganese Chemicals Corp.]. Пат. США 2750256, 12.06.56

Водный р-р аммиачного комплекса Mn, содержащий CO_2 и загрязненый небольшим (~ 0,2 *г/л*) кол-вом растворенного Fe, очищается от Fe добавлением к р-ру MnS. MnS в р-ре тщательно диспергируется (при активном перемешивании). Р-ция протекает при комнатной т-ре. Осадок отфильтровывают, после чего из р-ра осаждают $MnCO_3$, практически свободный от Fe (< 0,004%). Л. Херсонская

47371 П. Применение агентов, способствующих образованию центров кристаллизации, при восстановлении солей до металлов. Макон, Рой, Линь Вейчжен, Кунда (Use of nucleating agents in the reduction of salts to metal. Mackiw Vladimir

Nicolaus, Roy Tuhin Kumar, Lin Wei Cheng, Kunda Vasyl) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2767081, 16.10.56

В сернокислый или аммиачный р-р соли Cu, Ni или Co, содержащий ~150 *г/л* соответствующего металла, вводят небольшое кол-во (~0,01 *г/л*) нетазообразного неметаллич. агента, который в условиях восстановления способствует активации восстанавливающего газа и образованию кристаллич. зародышей (З). Такими агентами являются карбонаты, в частности карбонаты щел. металлов и $CaCO_3$, сульфиды и гидроокиси щел. металлов, а также С. Восстановление ведут при повышенных т-ре и давлении. Полученные З отделяют и вводят в новую порцию р-ра соответствующей соли, которую восстанавливают с целью получения частиц металла (оседающих на З) с большей кажущейся плотностью, чем исходные З. Восстановление новой порции р-ра в присутствии З может быть проведено также для получения вторичных З со средним диам. ~1 μ. Пример. К 1500 ч. р-ра, содержащего 25 *г/л* Ni в виде $NiCl_2$ (мол. соотношения NH_3 : Ni и NH_4Cl : Ni соответственно 3 : 1 и 0,66), прибавляют 0,04 *г/л* S^{2-} в виде $(NH_4)_2S_x$. Р-р восстанавливают H_2 при 204° и 56 *ати*; восстановление заканчивается полностью за 30 мин.

Л. Херсонская

47372 П. **Изготовление нагревательных элементов из β-карборунда. Накамура** [Хигасиуми конэцу когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2234, 31.03.55

Для изготовления нагревательных элементов берут угольный порошок или угольный порошок с небольшим содержанием β-карборунда. Для форсирования процесса образования карборунда добавляют в качестве катализатора какую-либо соль щел.-зем. металлов, напр. гипс или сульфид Ca или же органич. связующее в-во, содержащее сульфиды. Связующее в-во может и не содержать сульфиды. Из перемешанной смеси формуют элементы. Отформованные и просушенные нагревательные элементы на некоторое время погружают в смесь, состоящую из химически эквивалентного кол-ва порошка угля и SiO_2 с тем, чтобы образовалась SiO. Затем элементы для предохранения их от окисления покрывают углем и через них пропускают ток или нагревают каким-либо другим способом в восстановительной атмосфере до т-ры пока не образуется SiO. Соединяясь с углем, входящим в элементы в качестве одного из компонентов исходного сырья SiO переходит в β-карборунд. Т-ра во время перехода SiO в карборунд не должна превышать 2000°. Сопротивление таких нагревательных элементов составляет 1/5—1/10 сопротивления нагревательных элементов, изготовленных из α-карборунда.

М. Гусев

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

47373. **Влияние удобрений на качество крахмала картофеля. Фрейдман В. М.**, Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1956, вып. II, 316—321

47374. **Применение NH_3 в Луизиане. Карсон** (Using NH_3 in Louisiana. Carson I. W.), Agric. Ammonia News, 1957, 7, № 3, 17 (англ.)

Приведены данные о применении жидкого NH_3 под посевы хлопчатника в штате луизиана, США.

Г. Рабинович

47375. **О контроле процесса сушки [фосфорных удобрений]. Сакато Такэси,** Хинсицу канри, Statist. Quality Control, 1957, 8, № 11, 809—812 (японск.)

47376. **Комбинирование производства концентратов окиси марганца и удобрений. Баньель, Блюмберг, Цейтлин, Гринбаум, Шехтер** (La production combinée des concentrés d'oxyde de manganèse et des engrais. Baniel A., Blumberg R., Cejtlin E.-J., Grynbaum F., Schächter O.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 2, 115—120 (франц.; рез. англ., исп.)

Разработан способ обогащения Mn-руд с одновременным получением K_2SO_4 или $(NH_4)_2SO_4$. Руду, содержащую 36—39% MnO_2 и ~34% SiO_2, выщелачивают с помощью SO_2; р-ция MnO_2 с SO_2 протекает очень быстро и при соответствующих условиях можно полностью извлечь Mn из руды и использовать всю SO_2; Fe выщелачивается незначительно. Из полученного р-ра осаждают Cu цементацией на Fe; Fe — аэрацией при регулировании pH с помощью измельченного известняка, причем осаждаются также Al и P_2O_5; тяжелые металлы — с помощью Na_2S. Содержащийся в очищ. р-ре $MnSO_4$ превращают в концентраты окисей Mn следующими способами. 1. Конверсия KCl в сульфат. Из р-ра осаждают K_2SO_4 по р-ции: $MnSO_4 + 2KCl \rightleftarrows K_2SO_4 + MnCl_2$; для предупреждения образования двойного сульфата Mn и K р-цию проводят при 5° и двойном стехиометрич. кол-во KCl. Затем осаждают остаток SO_4 по р-ции: $MnSO_4 + CaCl_2 = MnCl_2 + CaSO_4$ и, наконец, $Mn(OH)_2$: $MnCl_2 + Ca(OH)_2 = Mn(OH)_2 + CaCl_2$; после этого маточный р-р выпаривают для осаждения избытка KCl, который возвращают в цикл; часть $CaCl_2$ используют для осаждения остатка SO_4, а остальное идет в отброс. 2. Конверсия $(NH_4)_2CO_3$ в сульфат. Из р-ра $MnSO_4$ с помощью р-ра $(NH_4)_2CO_3$ осаждают $MnCO_3$, который отфильтровывают, сушат, и обжигают. Чем выше т-ра обжига, тем ближе состав окиси к MnO; при применяемой на практике т-ре 1100° продукт близок к Mn_2O_3 (68,2% Mn). Часть фильтрата после отделения $MnCO_3$ возвращают в цикл для приготовления р-ра $(NH_4)_2CO_3$; из остальной части после выпаривания кристаллизуют $(NH_4)_2SO_4$. Приведены схемы с материальными балансами и дана оценка указанных способов. По способу 1-му извлекается > 90% Mn, 70—75% сульфата превращается в K_2SO_4 и используется 93% K; по способу 2-му выход Mn 90%, степень использования SO_4 и NH_4 94%. Комбинирование гидрометаллургич. обогащения Mn-руды с произ-вом удобрений дает значительную экономию, так как устраняется регенерация выщелачивающего в-ва и произ-во H_2SO_4 из SO_2. Библ. 15 назв.

Г. Рабинович

47377. **Переработка клодавского карналлита на 40-процентное калийное удобрение и высокопроцентный хлористый калий. Бобровницкий, Канёк, Сикора** (Przeróbka kłodawskiego karnalitu na 40-procentową potasową sól nawozową i wysokoprocentowy KCl. Bobrownicki Włodzimierz, Kaniok Kazimierz, Sikora Stanisław), Chemik, 1957, 10, № 12, 355—361 (польск.)

Обзор существующих методов выделения KCl из смешанного K-Mg-сырья. Основные направления н.-и. работ польских ученых в этой области. Описание технологич. схемы, принятой для проектирования первого в Польше з-да по переработке карналлитово-кизеритового сырья, предусматривающей произ-во 40%-ного K-удобрения (K_2O) обычным галургич. методом и 98%-ного KCl, путем разложения искусств. карналлита.

И. Чулкова

47378. **Гранулирование смешанных удобрений. Изучение факторов, влияющих на образование гранул. Саукелли** (Granulation of mixed fertilizers. A study of factors influencing granule formation. Sauchelli Vincent), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 10, 34—35, 131 (англ.)

Обзор. В рассмотренных работах исходными материалами служили: простой и двойной суперфосфаты (I) (после вызревания > 2 недель, так как в Англии I

оцениваются по содержанию P_2O_5 водорастворимой), $(NH_4)_2SO_4$ и KCl. Установлено, что скорость вращения грануляционного барабана должна быть такой, чтобы частицы материала смачивались водой равномерно и разбивались образующиеся комки. В смесях, полученных на основе I, повышение т-ры и влажности ускоряет агломерацию частиц. Размер гранул зависит от окатывания в сушилке и не зависит от продолжительности окатывания во влажном состоянии (при условии равномерного смачивания); достаточна продолжительность пребывания в грануляторе 2,5 мин. Размеры гранул можно регулировать кол-вом подаваемой воды; чем меньше I в смеси, тем меньше влияние изменения кол-ва воды. Большое значение имеют размеры частиц $(NH_4)_2SO_4$ и других компонентов: мелкоизмельченные растворимые соли требуют большего кол-ва воды для получения заданного размера гранул. Добавление ретура к исходной смеси несколько уменьшает необходимое кол-во воды; вводимые в смесь более крупные частицы улучшают окатывание в грануляторе. Большое значение имеет устройство для распределения воды и его расположение по отношению к слою материала. Г. Рабинович

47379. **Исследования содержания микроэлементов в польском минеральном сырье. II. Тшебятовский, Роздзял** (Badania nad zawartością mikroelementów w krajowych surowcach mineralnych. II. Inowrocławskie i kłodawskie sole potasome. Trzebiatowski W., Rozdział P.), Przem. chem., 1957, 13, № 8, 452—454 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан спектроскопич. полуколич. метод определения 42 элементов в K- и Na-солях. Установлено наличие 16 элементов (Mn, Cr, V, Ni, Cu, Ba, Sr, Li, Rb, Cs, B, Ag, Ti, Mg, Pb, Sn) в K- и Na-солях польских месторождений в кол-ве от 0,1 до 0,0001%. Определения были произведены отдельно для водорастворимой и водонерастворимой частей. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 55070. Г. Рабинович

47380 П. **Способ получения нитрата аммония с частицами заданного размера. Стенгел** (Process for producing ammonium nitrate of any desired size particle. Stengel Leonard A.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2773753, 11.12.56

Плав NH_4NO_3 подают непрерывно на плоский транспортер из нержавеющей стали, движущийся с регулируемой скоростью (2,5—3 *м/мин*) и охлаждаемый предпочтительно водой изнутри до т-ры < 93°. При этом плав охлаждается до 66—86° и затвердевает в виде листа толщиной 1,6—4,8 *мм* или другой, отвечающей заданному размеру частиц продукта. Затем этот лист измельчают предпочтительно в дробилке типа колеса с лопатками-ножами и с установленным на выходе ситом. Г. Рабинович

47381 П. **Получение гранулированного смешанного удобрения из мочевины, ангидридов кислот и аммиака. Уайт** (Production of granular mixed fertilizers from urea, acid anhydrides and ammonia. White Donald H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2766107, 9.10.56

Плав мочевины (М), полученный синтезом из NH_3 и CO_2 (при 182—205° под давл. 175—350 *ати*) с последующим разложением NH_4-карбамата (при 2-кратном нагревании и при 93—121° под давл. 0,35—1,4 *ати*) и отделением газов, содержащий, напр. (вес. ч.): М 100, NH_4-карбамата 0,3, воды 25,8, NH_3 0,3, т-ра ~127° (без дистилляции), смешивают со стехиометрич. кол-вом водоотнимающего в-ва — SO_3 или P_2O_5, напр. с 68 вес. ч. P_2O_5-паров с т-рой ~260°, быстро охлаждают плав до т-ры ~132°, добавляют безводн. NH_3 (16,4 вес. ч.) для нейтр-ции к-ты, быстро охлаждают до т-ры на 11—12° выше т-ры отвердевания (127—138°) и отделяют газы. Затем плав, содержащий М и NH_4-соль соответствующей к-ты (напр., $NH_4H_2PO_4$), подают насосом в грануляционную башню на распыление; образующиеся капли охлаждаются противотоком холодного воздуха и затвердевают. Для получения хорошо гранулирующегося плава необходимо, чтобы продолжительность процесса от добавления ангидрида до распыления составляла 2—10 (3—6) мин. Продукт состава 27—31—0 обладает хорошими физ. свойствами и может быть упакован в мешки без дополнительной обработки; при желании его можно опудрить. Приведена схема. Г. Рабинович

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

47382 П. **Люминесцентный фосфат бария. Уэхара, Обуцука, Томисима** [Токио Сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 4314, 24.06.55 (Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 13583 (англ.))

Одинаковую люминесценцию (см. РЖХим, 1958, 33120) дает состав с основанием содержащим $Ba_2P_2O_7 \cdot (n-x)\ SrF_2 \cdot xBaF_2$, где $0 \leqslant x < n$; $n = 0{,}01-0{,}1$. Г. Рабинович

47383 П. **Люминесцентные составы из фосфатов цинка и олова. Шаффер, Дейвис** (Zinc tin phosphate phosphors. Shaffer Francis N., Davis Alden B.) [Sylvania Electric Products Inc.]. Пат. США 2776261, 1.01.57

Люминесцентный состав (ЛС) с широким спектром свечения (с максимумом 6100 А) при возбуждении УФ-светом 2537 А состоит из фосфата Zn и Sn, в котором на 2 моля PO_4^{3-} приходится 2,2—2,95 *г-атома* Zn и 0,2—0,7 *г-атом* Sn, причем значительная часть Sn должна быть в виде Sn^{2+}. В качестве добавочного активатора ЛС может содержать Mn^{2+} в кол-ве 0,02—0,1 *г-атом* на 2 моля PO_4^{3-}; при этом цвет фотолюминесценции становится более красным, и ЛС приобретает катодолюминесценцию, цвет которой тем краснее, чем больше конц-ия Mn. Шихту составляют из $Zn(NH_4)PO_4$, ZnO, SnO и $MnCO_3$; можно также применять $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnCO_3$ или любое соединение Zn, разлагающееся при нагревании на окись, в смеси с $(NH_4)_2HPO_4$. Sn и Mn можно добавлять в виде фосфатов, галогенидов или соединений, разлагающихся при нагревании на окислы. Шихту готовят смешением и размолом сухих компонентов и прокаливают сразу при 700—900° в атмосфере $N_2 + H_2$ или же сначала на воздухе до образования основания, затем растирают и прокаливают в восстановительной среде. Пример. Для получения ЛС состава $Zn_{2,60}(PO_4)_{2,00}: Sn_{0,20}, Mn_{0,05}$ смешивают $Zn(NH_4)PO_4$ 17,9 *г*, ZnO 2,44 *г*, SnO 1,34 *г* и $MnCO_3$ 0,31 *г* (44,3% Mn). Шихту прокаливают 30 мин. в воздухе при 750°, охлаждают, размалывают и повторно прокаливают в атмосфере 95,5% N_2 + 3,5% H_2 60 мин. при 750°, затем охлаждают в этой же атмосфере. Б. Гугель

47384 П. **Способ получения кристаллов. Томсен** (Method of producing crystals. Thomsen Soren M.) [Radio Corp. of America]. Пат. США 2742438, 17.04.56

Предложен способ получения кристаллов (К) CdS и CdSe с пониженной электропроводностью и повышенной светочувствительностью, что достигают введением в решетку К катионов Cu или Ag. К сульфидов погружают в водн. р-р, содержащий ионы Cu или Ag, в частности р-р $Cu(NO_3)_2$ или $AgNO_3$; оптимальные конц-ии таких р-ров для CdS 10^{-5}—10^{-7} *M* $Cu(NO_3)_2$ или $AgNO_3$ и для CdSe 10^{-2}—10^{-4} *M* $Cu(NO_3)_2$ (на 5 *г* CdS требуется ~50 *мл* 10^{-5} *M* р-ра $Cu(NO_3)_2$). После непродолжительного (~5 мин.) энергичного перемешивания К извлекают из р-ра, тщательно промывают,

сушат при 150° и выдерживают в течение ~ 20 мин. при т-ре ~ 700° в инертной (He, N_2) или восстановительной (H_2, H_2S) атмосфере. Такая выдержка обеспечивает диффузию катионов в решетку К. Охлаждение К до т-ры ~ 150° ведут в защитной атмосфере. К, содержащие от 0,0002 до 0,0007% Cu или Ag, обладают электропроводностью от 10^{-10} до 10^{-3} *ом/см* при повышенной светочувствительности. Л. Херсонская

47385 П. **Лампы накаливания и способ их изготовления** (Incandescent lamps and method of preparing same) [Egyesult Izzolampa es Villamossagi Reszvenytarsasag]. Англ. пат. 729917, 11.05.55

Внутрь баллона лампы (Л) накаливания вводят состав, представляющий собой смесь окислов (О) Si, Ge, Ti. В частности, рекомендуют составы (в %): SiO_2 95 и GeO_2 5; SiO_2 96 и TiO_2 4; TiO_2 90 и SiO_2 10. Введение в баллоны этих в-в предотвращает возможность возникновения дугового разряда. Состав, в частности SiO_2 и GeO_2, наносят в виде слоя на внутреннюю поверхность баллона Л. Нанесение слоя может быть осуществлено испарением внутри баллона эфиров соответствующих элементов, напр. тетраэтилатов. Возможно также испарение смеси алкилхлорсилана и алкилхлоргермана с одновременным окислением их в воздухе или O_2. В некоторых случаях использование таких в-в, как алкилхлорсилан, или испарение и окисление в-в в присутствии галогенсодержащих соединений, напр. HCl, облегчает нанесение геттера и уменьшает размер его зерен. Нанесение О на внутреннюю поверхность баллона можно осуществлять также с помощью связующего агента; предпочтительно органич. О тонко измельчают и смешивают с коллоидом или синтетич. материалом типа производного поливинила или синтетич. смол, напр. силиконовой смолы, или с р-рами таких в-в, как коллодий поливинилацетат, силиконовая смола. После нанесения такой суспензии на стенку баллона, связку удаляют сжиганием или превращают в такую форму, которая не влияет на работу Л. Способ обеспечивает возможность нанесения слоя толщиной $\leqslant 1$ μ. Кол-во О в основном не должно превышать 4,5 *мг/см²*. Часть SiO_2 или GeO_2 может быть заменена SnO_2 или PbO_2. В состав можно вводить О металлов III группы, напр., B_2O_3 или небольшие кол-ва О редкоземельных элементов, а также О группы V или WO_3. Для использования УФ-излучения нити одновременно (а также до или после) с нанесением слоя О возможно нанесение небольших кол-в порошка или порошкообразной смеси флуоресцирующего материала. Л. Херсонская

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев Н. А. Ширяева*

47386. **Производство катализаторов в Клитеро.** (Catalysts manufacture at Clitheroe.—), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1957, **141**, № 3670, 805—807, 835 (англ.)

Старая ф-ка в Клитеро, производившая катализаторы, переоборудована на основе всесторонней механизации и автоматизации и является сейчас крупнейшим в мире предприятием такого типа. Ф-ка производит катализаторы для процессов гидрогенизации, дегидрогенизации, удаления CO, S и т. п. Произ-во размещается в 2 основных отделениях (О): О приготовления и хранения р-ров и О брикетирования. О брикетирования оснащено высокоскоростными ротационными брикет-машинами с производительностью 80 тыс. маленьких брикетов в час. На ф-ке применяются методы статистич. контроля. Л. Херсонская

47387. **Использование бентонита как катализатора при окислении толуола в паровой фазе. Мейер, Гонсалес-Гарсия** (El empleo de bentonita como cotalizador en la exidación de toluol en fase vapor. Meyer H., González García F.), An Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 12, 785—800 (исп.; рез. нем.)

Исследование каталитич. свойств бентонита из Тидинита (Испанское Марокко). Библ. 34 назв. В. Матвеев

47388. **Автоматическая установка для испытания катализаторов на активность. Оборин В. И.,** Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 124—135

47389 П. **Способ получения активных твердых веществ** (Verfahren zur Herstellung von aktiven festen Stoffen) [Karl Hofer]. Швейц. пат. 312171, 29.02.56

Для получения активных твердых в-в (поглотителей, катализаторов) используют сложные соединения (СС), которые освобождают нагреванием от излишних атомных групп. Такие СС получают из р-ров, содержащих < 5 *г/л* соли, в состав которой входит конечное активное в-во. Перед удалением примесей нагреванием СС переводят в твердое состояние с помощью сушки или хим. осаждения. Такой путь обеспечивает получение высоко активной дефектной структуры катализатора или поглотителя. Пример: 1 *кг* асбестового волокна пропитывают в 6 *л* р-ра, содержащего 4 *г/л* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; такую массу перемешивают на холоду с 4 *л* р-ра соды (3 *г/л* Na_2CO_3). Выделяющийся $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ равномерно распределяется на асбесте. Р-р Na_2SO_4 сливают, асбестовую массу сушат и нагревают до 220—225°. CuO, остающаяся после удаления CO_2 и H_2O, характеризуется наличием свободных валентностей и очень активна. Л. Херсонская

47390 П. **Катализатор и процесс дегидрогенизации. Стюарт** (Dehydrogenation catalyst and process. Stuart Archibald P.) [Sun Oil Co.]. Пат. США, кл. 2742515, 17.04.56

Для получения эффективного катализатора (К) для дегидрогенизации нафтеновых углеводородов или нефтяных фракций, содержащих нафтены, на носитель, представляющий собой боксит, Al_2O_3, силикагель, смесь силикагеля с Al_2O_3 или отработанный К крекинга (~ 70—80% SiO_2 30—10% Al_2O_3 и $\leqslant$10% других материалов), наносят обычным способом окислы металлов: Cr, Mo, W, Cu, Zn, V. Кол-во наносимого окисла 2—20 (5—15) вес.%. Такой материал обрабатывают органич. N-содержащим основанием, имеющим в молекуле 4—16 атомов C. Рекомендуют применение соединений, где N связан с ароматич. или нафтеновым кольцом. Обработку ведут при 100—400° в токе инертного газа (ИГ), содержащего пары этого органич. в-ва (ОВ). Затем нагреванием в чистом ИГ удаляют непрочно адсорбированную часть ОВ, оставляя лишь хемосорбированную часть (0,01—0,2 *мэкв* на 1 *г* К). Возможна пропитка К жидким ОВ с последующим нагреванием в токе ИГ. Рекомендуют катализатор: Al_2O_3 с нанесенной на нее MoO_3 (10%), обработанный парами хинолина. Процесс дегидрогенизации с применением описанных К протекает в относительно мягких условиях: т-ра порядка 300—600° (400—525°) и давл. 10—50 (17—38) *ати*. Л. Херсонская

47391 П. **Способ получения железных катализаторов гидрирования окиси углерода. Кёльбель, Рушенберг** (Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren für die Kohlenoxydhidrierung. Kölbel Herbert, Ruschenberg Ernst) [Rheinpreußen A. G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 859302, 28.06.56

В произ-ве железных катализаторов (К) для гидрирования CO в качестве осадителей и носителей применяют тонкоизмельченные природные минералы, в состав которых входят соединения щел.-зем. элементов. Установлено, что активность К зависит от того, в какой из форм находится (легко или трудно растворимой) присутствующая в минерале SiO_2. Для получения из р-ров солей Fe-осадков с наибольшей каталитич. активностью применяют минералы, которые содержат $\leqslant 1\%$ силикатов, разлагающихся в этих р-рах. Железные К, полученные указанным способом, обеспечивают высокий выход низкокипящих углеводородов без спец. щел. добавок. Л. Херсонская

См. также: Новые катализаторы полимеризации алифатич. диазосоединений 46032. Адсорбционная способность гидроокиси кадмия 46154. Катализаторы для гидрообессеривания нефтяных дистиллятов 48171

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

47392. **Электролиты для сухих элементов. О свойствах смешанного раствора хлористого аммония и хлористого цинка. Такахаси** (Takahashi Takehiko). Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1957, 11, № 8, 601—607 (японск.)

Обзор. Библ. 31 назв. М. Мельникова

47393. **Щелочные элементы с воздушной деполяризацией. Янста** (Alkalická vzdušná depolarisace. Jansta Jiří), Slaboproudý obzor. 1957, 18, № 10, 738—742 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Дискуссионная статья. Из резюме автора

47394. **Формирование положительных аккумуляторных пластин в растворе сернокислого цинка. Воронин Н. Н., Ступак М. А.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957 20, 37—43

С целью определения возможности объединения процесса получения цинка с формированием аккумуляторных пластин проведены опыты формировки положительной поверхностной пластины (П) Pb-аккумулятора в электролитах — р-рах $ZnSO_4$ — нейтр. и кислом, применяемых при электролитич. осаждении Zn. D_a = 0,45 *а/см²*; ВТ на Al-катоде составлял, при учете высадившегося Zn, 87,5—97,2%. В кислом электролите ВТ ~ 59,4%. Была определена емкость анодной свинцовой П и найдено, что после пропускания 2075 *а-ч* отдаваемая емк. 1,17 *а-ч*; ВТ = 0,056%. Для получения нормальной емкости стандартной положительной поверхностной П типа И-1 в 6—12 *а-ч/дм²* с использованием Zn-ванны формировка должна продолжаться примерно 3,5 месяца. Б. Герчиков

47395. **Извлечение свинца из лома аккумуляторных пластин. Часть 1. Электролитическое обессеривание в содовом электролите. Цуики, Уэно** (Tsuiki Masayasu, Ueno Yasusada), Гифу дайгаку когакубу кэнкю хококу, Res. Repts Fac. Engng Gifu Prefect. Univ., 1955, № 5, 78—82 (японск.; рез. англ.)

При восстановлении лома аккумуляторных пластин и Pb-отходов в печи, S в $PbSO_4$ является наиболее мешающей примесью. Присутствие S заставляет чрезмерно повышать т-ру, чтобы получить текучий металл и шлак, и приводит к большому угару Pb и Sb, а также к разрушению футеровки печи. Описан метод выщелачивания Pb-отходов в холодном конц. р-ре Na_2CO_3 и удаления S электролизом этого р-ра. Из резюме авторов

47396. **Серебряно-цинковый аккумулятор. Зёльд, Кишш** (A korszerű cinkezüst akkumulátor. Zöld Ernő, Kiss László), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 12, 334—338 (венг.; рез. нем.)

Описан Ag-Zn-аккумулятор SH-12, имеющий емкость 12 *а-ч* и уд. энергию 220 *вт/л* и 90 *вт/кг*. Из резюме авторов

47397. **Новые работы о влиянии ультразвука на электродные процессы. Дельфс** (Neuere Arbeiten über den Einfluß von Ultraschall auf Elektrodenvorgänge. Delfs J.), Metalloberfläche, 1956, 10, № 9, 266—271 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв. М. Мельникова

47398. **Развитие конструкций хлорных ванн в Европе и США. Соммерс** (Chlorine caustic cell development in Europe and the United States. Sommers H. A.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 10, 506—510 (англ.)

Дается перечень хлорных з-дов США и Европы с указанием мощности на 1-е июня 1957 г. и предполагаемой мощности на 1958 г., типа ванн, их числа и амперной нагрузки. Г. Волков

47399. **Европейские конструкции электролизеров для хлора и щелочи. Плацер** (European designs of electrolytic cells for chlorine and caustic. Platzer Norbert), Chem. Engng Progr., 1955, 51, № 7, 305—312 (англ.)

47400. **Заметки о практике электролиза растворов хлористого натрия (с ртутным катодом). Гонсалес-Мартинес** (Aspecto práctico del proceso electrolítico clorohidróxido sódico (Cátodo de mercurio). Gonzáles Martinez Angel), Ion, 1955, 15, № 164, 133—140; № 165, 194—202, 211 (исп.)

47401. **Получение хлора. Хасс** (Chloralkali-Electrolyse. Haec Karl), Chem. Ingr. Techn., 1955, 27, № 5, 234—247 (нем.; рез. англ., франц.)

47402. **Примеры составления балансов тока при электролизе водных растворов без выделения металла на катоде. Воронин Н. Н.**, Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1957, 20, 5—19

Разобраны примеры составления балансов тока для катодного и анодного процессов для следующих случаев: 1) электролиз H_2O; 2) электролиз р-ров KCl в ваннах с горизонтальной фильтрующей диафрагмой; 3) электролиз р-ров NaCl в ваннах с Ag-катодом; 4) электролиз р-ров NaCl с получением $NaClO_3$. Л. Кришталик

47403. **Электролитическое получение металлических порошков. Табор** (Elektrolytische Gewinnung von Metallpulver. Tabor Wladislaw), Chem. Technik, 1957, 9, № 11, 645—649 (нем.)

Обобщены условия получения электролизом тонкодисперсных порошков металлов: малая конц-ия катиона осаждаемого металла в прикатодном слое, высокая D_k, низкая т-ра, отсутствие перемешивания, присутствие нейтр. солей, образование гидроокиси и выделение водорода на катоде. Описано заводское получение электролизом порошков Cu(1), Ni(2), Fe (3), и Ag(4) с растворимыми и нерастворимыми анодами. Равномерные порошки получаются при использовании катода в виде стержня; на краях пластинчатого катода растут дендриты, обусловливающие неравномерность порошков. Условия электролиза и состав электролита (в *г/л*) (1): Cu (в виде $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 5, H_2SO_4 120—150; D_k 30—50 *а/дм²*, D_a 5—6 *а/дм²*, ВТ 80—95%, напряжение 2 *в*, т-ра 30—40°; (2) Ni (в виде $NiCl_2$) 4—8, NH_4Cl 20, NaCl 10, pH 5,5—6,5, D_k 30—60 *а/дм²*, D_a 4—5 *а/дм²*, ВТ 70—80%, напряжение ~ 8 *в*; (3) Fe (в виде $FeCl_2$) 6—12, NH_4Cl 10, NaCl 5, pH ~3, D_k 30—40 *а/дм²*, D_a 5—6 *а/дм²*, т-ра 40—50°, ВТ 75—85, напряжение 7—8 *в*; (4) Ag (в виде $AgNO_3$)

20—30, HNO_3 3—5, $NaNO_3$ 50—100, $D_к$ 10—20 *а/дм²*, $D_а$ 3—4 *а/дм²*, т-ра 35—40°, ВТ 85—95, напряжение 2 *в*.
В. Зиновьев

47404. **Развитие гальванотехники. Вейнер** (Entwicklungen und Wandlungen der Galvanotechnik. Eine Betrachtung zum Jahresbeginn. Weiner Robert), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1958, 49, № 1, 2—10 (нем.)

Кратко описывается история возникновения, развитие и некоторые достижения гальванотехники.
М. Мельникова

47405. **Современное состояние гальванотехники. Хубер** (Galvanotechnik — heute. Huber Willy), Schweiz. Mech. Z., 1956, **27**, № 23, 247—250 (нем.)

47406. **Влияние материала при нанесении гальванических покрытий. Крусенштерн** (Werkstoff — Einflüsse beim Galvanisieren. Krusenstjern A. v.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 1, 28—30 (нем.)

Обзор влияния дефектов поверхности изделий на качество гальванич. покрытий. Библ. 7 назв.
Е. Зарецкий

47407. **Из дневника гальванотехника. Толстые гальванические покрытия. Браун** (Dal diario di un galvanotecnico depositi galvanici a spessore. Braun Bruno), Galvanotecnica, 1956; **7**, № 2, 58—60; № 3, 77—80; № 4, 108—110; № 5, 130—135 (итал.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36876.
М. Мельникова

47408. **Усовершенствование процессов очистки с помощью ультразвука. Тессер** (Verbesserung von Reinigungsvorgängen durch Ultraschall. Tesser K.), Metallwaren — Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 12, 552—557 (нем.)

Рассматриваются вопросы применения ультразвука при очистке деталей, и механизм процесса. Приводится описание правил эксплуатации, даются некоторые конструктивные соображения о применении ультразвуковой аппаратуры и устройства генераторов и вибраторов.
Я. Лапин

47409. **Обработка поверхности перед нанесением металлического покрытия. Ова,** Киндзоку хёмэн гидзюцу гэндзюё панфурэтто, 1957, № 44, 27—30 (японск.)

Описаны методы обезжиривания в щел. р-рах.
М. Гусев

47410. **Аппаратура для обезжиривания металлических изделий, удаления с них ржавчины и их химической обработки. Ватанабэ,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 5, 128—133 (японск.)

47411. **Новый реагент для травления стали и чугуна. Геллард** (A new etching reagent for steel and cast iron. Guellard B. V.), Metallurgia, 1956, **54**, № 322, 93—96, 106 (англ.)

Излагаются результаты испытания нового метода травления металлографич. шлифов р-ром бисульфита натрия при комнатной т-ре. Приведено 14 микрофотографий.
С. Кругликов

47412. **Регенерация отбросных травильных растворов с целью получения моногидрата сульфата двухвалентного железа. Атвуд, Джозеф, Ходж** (Regeneration of waste pickle liquor to produce ferrous sulfate monohydrate. Atwood J. S., Joseph J. S., Hodge W. W.), Blast Furnace and Steel Plant, 1957, 15, № 9, 1018—1023 (англ.)

Получаемые на американских з-дах отбросные травильные р-ры содержат 1 млн. *т* H_2SO_4 и Fe. Предлагаемый способ регенерации этих ценных компонентов недавно успешно применен в Европе; он основан на резком снижении растворимости $FeSO_4$ с повышением конц-ии свободной H_2SO_4. Отбросный травильный р-р, содержащий обычно 15% H_2SO_4 и 15% $FeSO_4$ и нагретый до т-ры 89°, поступает в распыливающий выпарной аппарат, где его контактируют с газами, нагретыми до 260—315°. Из выпарного аппарата в кристаллизатор направляют 25%-ный (по H_2SO_4) р-р с небольшим кол-вом кристаллов $FeSO_4$. Конц-ию H_2SO_4 в кристаллизаторе повышают до 35%, добавляя свежую к-ту. При этом почти весь $FeSO_4$, присутствующий в р-ре, выпадает в осадок в виде моногидрата. Время пребывания р-ра в кристаллизаторе определяется заданной величиной получаемых кристаллов, которые затем отфильтровывают, промывают и направляют в сборник. $FeSO_4 \cdot H_2O$ может быть затем использован для получения SO_2 и пигментной Fe_2O_3. Фильтрат с этой операции представляет собой регенерированную H_2SO_4, возвращаемую на операцию травления. Все технологич. оборудование выполнено из коррозионностойких материалов, в частности, керамики, свинца и высоколегированных нержавеющих сталей. Один из з-дов, работающих в Неубиде (ФРГ) по описанной схеме больше 3 лет, перерабатывает в день 216 *м³* травильного р-ра. $FeSO_4 \cdot H_2O$, получаемый в кол-ве ~1080 *кг/час*, направляют на термич. разложение. Регенерированный р-р содержит 25% H_2SO_4 и 3% $FeSO_4$. Библ. 7 назв.
Л. Херсонская

47413. **Новый способ изготовления шкал. Басаргина К. Л.,** Радиотехн. произ-во, 1957, № 14, 52—53

Заготовки Al обезжириваются в горячем 10%-ном р-ре щелочи и шлифуются; затем на поверхность заготовки наносят два слоя светочувствительной эмульсии. Для травления шкал применяют р-р состава (в *г/л*); $CuSO_4$ 100, NaCl 100, HCl 100. Эмульсию и нитролак с обратной стороны заготовки снимают в смеси HNO_3 (2 ч.) + H_2SO_4 (1 ч.).
М. Мельникова

47414. **Электролитическая полировка. Грютнер** (Elektrolytisches Polieren. Grüttner Siegfried), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 10, 445—450 (нем.)

Обсуждаются вопросы влияния структуры металлов и сплавов на качество электролитич. полировки и технологию процесса.
П. Щиголев

47415. **Химическая полировка металлов. Дедиер** (Hemisko poliranje metala. Dedijer Aleksandar), Tehnika, 1957, **12**, № 4, Hem. ind., **11**, № 4, 49—52 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Обзор. Библ. 16 назв.
В. Левинсон

47416. **Химическая полировка сплавов титана. Окамото** (Chemical polishing of titanium alloys. Okamoto Shigetake), J. Mech. Lab. Japan, 1957, **3**, № 1, 59—60 (англ.)

Исследованы условия полировки Ti-сплавов в р-рах H_2SO_4. Оптимальные условия полировки: конц-ия H_2SO_4 80—90 вес.%, т-ра кипения, время полировки 10—30 мин. Приведены данные о режиме полировки и выравнивании поверхности сплавов Ti с Cr, Mn, Fe, Mo, Cu, Co, Ag, Cr и Mo, Mo и Al.
М. Мельникова

47417. **Химическая полировка медных сплавов. Бижон** (Le brillantage chimique des alliages cuivreux. Bigeon J.), Cuivre laitons, alliges, 1956, № 32, 41—45 (франц.)

Рассматривается техника хим. полировки поверхности различных Cu-сплавов, в частности, указаны применяемые реактивы и состав р-ров, способы регенерации р-ров и оборудование соответствующих мастерских. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 36850.
З. Соловьева

47418. **Анодное поведение алюминия и его сплавов в сернокислотных электролитах. Мейсон, Фаул** (Anodic behavior of aluminium and its alloys in sulfuric acid electrolytes. Mason Ralph B., Fowle

Phyllis E.), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 12, 634 (англ.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 77672.

47419. **Новые способы обработки поверхности алюминия. Часть III. Продолжение сообщения о совещании в Страсбурге, организованном Объединением эльзасских и лотарингских инженеров.**— (Neue Verfahren der Oberflächenbehandlung von Aluminium. Teil III: Fortsetzung des Berichtes über die Vortragstagung in Straßburg, veranstaltet vom Verein der elsässischen und lothringischen Ingenieure.—), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 8, 352—357 (нем.)
Дается обзор промышленных способов анодирования Al и наполнения анодных пленок. Часть II см. РЖХим, 1958, 33140. П. Щиголев

47420. Декоративная отделка **алюминия. Федотьев Н. П., Грилихес С. Я., Форопонова Н. Л., Ю-Чен-Дя, Венцель И.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 38—42
Процесс получения на Al оксидного покрытия, имитирующего золото, включает операции хим. или электрохим. полирования, электрохим. оксидирования, окрашивания и уплотнения пленки. Для хим. полирования предлагается р-р состава (в об. %): H_3PO_4 73—83, HNO_3 2—5, H_2O 14—20; т-ра 100—110°; время 1—3 мин. Электрохим. полировка проводится в р-ре состава (в вес. %): H_3PO_4 47, H_2SO_4 30, CrO_3 4, H_2O 13; D_a 20—30 *а/дм*^{2}, напряжение 10—12 *в*, т-ра 70—85°, время 2—5 мин. Оксидирование ведется в 15%-ной H_2SO_4 при D_a = 1—1,5 *а/дм*^{2}; т-ре 15—20°; напряжении 10—15 *в*; в течение 15—40 мин. Для окрашивания пленки в цвет бронзы или латуни применяют р-р состава (в *г/л*): $H_2C_2O_4$ 22, $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe(SO_4)$ 28, NH_4OH (25%-ный) 30 *мл*; pH = 5,6; т-ра 50—55; время 3—5 мин. Цвет торговых сплавов Au получается при работе с р-ром состава (в *г/л*): ализариновый красный 0,4—0,3; протравной чисто желтый 1,6—1,7; т-ра 60—65°. Пленки уплотняют обработкой в дистил. H_2O (100—105°) в течение 20—30 мин. М. Мельникова

47421. **Влияние галоидных анионов на анодное растворение алюминия. Томашов Н. Д., Модестова В. Н.**, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, вып. 5, 75—98

47422. **Анодное окисление алюминия и его сплавов. Сакки** (L'ossidazione anodica a spessore dell'alluminio e delle sue leghe. Sacchi F.), Alluminio, 1955, 24, № 1, 5—15 (итал.; рез. франц., англ., нем., русск.)
См. также РЖХим, 1957, 61158.

47423. **Дискуссия по статье: Катбертсон «Электролитические способы обработки поверхности металлов».** (Discussion on «Electrolytic processes for surface conditioning of metals».—), Proc. Instn Electr. Engrs, 1957, **A104**, № 18, 530—531 (англ.)
К РЖХим, 1956, 36524.

47424. **Электрохимическая маркировка металла. Боторан** (Electrochemical marking of metal. Botoran Ralph A.), Machinery (Engl.), 1957, **91**, № 2343, 861—862 (англ.)
Описаны три метода маркировки металлич. изделий. Отмечено, что метод нанесения небольшого кол-ва металла гальванич. путем на поверхность маркируемого изделия не всегда применим. Для полированных поверхностей рекомендуется метод электролитич. травления небольшого участка поверхности с помощью спец. электрода и электролита. Для маркировки изделий из Fe, Al, Ti, Zr, U на их поверхности рекомендуется электрохим. путем создавать стабильный окисный слой яркого цвета; при этом применяется переменный ток. М. Мельникова

47425. **Изучение процесса платинирования. 1 Заметки об электролизе. Ава** (Awa Nobuteru), Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, **8**, № 6, 182—185 (японск.; рез. англ.)
Pt-анод в электролите (Э) нерастворим. Напряжение разложения Э составляет ~1,5 *в*. Существует определенная зависимость между напряжением на ванне и D_k. Чем больше D_k, тем выше должна быть конц-ия и т-ра Э. Если Э содержит значительное кол-во хлорида или слишком мало $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, а также в случае продолжительного времени электролиза при высоком напряжении, анод покрывается желтой пленкой, электрич. сопротивление его возрастает. Из резюме автора

47426. **Серебрение. Кремер** (Fehlerhafte Silberniederschläge. Krämer O. P.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 8, 344—347 (нем.)
Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 23016.

47427. **Серебрение в барабанах. Уорик** (Barrel silver plating. Warwick I. J.), Prod. Finish., 1957, **10**, № 10, 61—65 (англ.)
Обзорная статья. И. Ерусалимчик

47428. **Цианистая щелочная ванна для меднения и реверсирование тока. Хубер** (Das zyankalische Kupferbad und die Umpolung des Badstromes. Huber W.), Techn. Rundschau, 1957, **49**, № 8, 9—11 (нем.)
Приведены рецепты р-ров и режимы меднения. Описано применение реверсированного тока при осаждении Al, Cr, Ni, Zn, Cu. М. Мельникова

47429. **Электроосаждение урана на медном катоде. Чалов П. И.**, Тр. Ин-та геол. АН КиргССР, 1957, вып. 9, 231—235
Электролит: р-р $UONO_3$ (0,1 *мг* U на 1 *мл*) + CH_3COOH + CH_3COONa (3 *г*); анод — вращающийся Pt-конус (600 об/мин), катод — Cu-диски. Относительное кол-во осажденного U определялось отношением α-активности Cu-катода к активности эталона. Установлено, что оптимальные условия осаждения U следующие: потенциал катода — 0,87—0,93 *в*; т-ра р-ра 80—95°; pH = 5,75—5,89, время электролиза 40—60 мин; при этом осаждается 95—96% U, находящегося в р-ре. При этом наряду с U осаждаются изотопы Th (UX) ~ 50—60%. В случае необходимости изотопы Th удаляют из р-ра. М. Мельникова

47430. **Блестящее никелирование. Исследование влияния органических комплексообразователей. Берторелле, Беллобоно, Бордонали** (La nichelatura lucida-Ricerche sull'influsso di sostanze organiche complessanti. Bertorelle Eugenio, Bellobono Ignazio, Bordonali Corrado), Galvanotecnica, 1957, **8**, № 8, 197—206 (итал.)
Дается обзор основных положений процесса блестящего никелирования и основных теорий механизма этого процесса. Получение блестящего покрытия объясняется как следствие образования в адсорбированном слое особого типа промежуточного активированного комплекса, способствующего осаждению кристаллич. зародышей с размерами, меньшими длины световой волны. Влияние добавки сахарина объясняется тем, что он способствует гомогенизации адсорбированной пленки. Предлагается электролит состава (в *г/л*): $NiSO_4$ 200, $NiCl_2$ 16,75, H_3BO_3 20; pH 5,13; т-ра 45°; D_k 3 *а/дм*^{2}; электролит предварительно обрабатывается активированным углем (10 *г/л*). Оптимальная конц-ия оксибензальдегида 600—1000 *мг/л* с добавкой 700 *мг/л* сахарина. Библ. 35 назв. Я. Лапин

47431. **Никелирование в сульфаматном электролите. Колдерон** (Nickel sulphamate plating. Calderon E.), Prod. Finish., 1957, **10**, № 12, 81—83, 116 (англ.)
Из сульфаматных ванн можно получать толстые пластичные мелкокристаллич. осадки Ni высокой чистоты с незначительными внутренними напряже-

ниями, большой прочностью на растяжение и хорошими антикоррозионными свойствами. Состав электролита (в г/л): сульфамат никеля $Ni(H_2NSO_3)_2$ 360, H_3BO_3 25, смачивающее в-во 0,3, pH = 3,0—4,5, т-ра 40—60°. Применяется перемешивание, покачивание катодной штанги или циркуляция электролита. BT_a = = 100%, BT_k 98—100%. Сульфаминовый электролит имеет хорошую сглаживающую способность.

Н. Михайлов

47432. **Нанесение гальванических покрытий на детали, отлитые из цинка. Часть 3. Хорвик** (The electroplating of zinc die castings. Part 3. Horvick Ernest), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 6, 64—65,90 (англ.)

Описан процесс никелирования Zn-деталей из электролита состава (в г/л): $NiSO_4$ 225, $NiCl_2$ 3,7, H_3BO_3 3,2. Поверх Ni на детали наносят тонкий слой Cr из стандартного электролита. Часть 2 см. РЖХим, 1958, 33148.

И. Ерусалимчик

47433. **Исследование механизма электроосаждения хрома методом меченых атомов. Ваграмян А. Т., Усачев Д. Н.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 27—30

Методом меченых атомов изучен механизм катодного восстановления р-ра CrO_3 до металлич. Cr. Установлено, что при введении в электролит радиоактивного Cr^{6+} активность катодного осадка примерно в 1000 раз больше, чем при введении радиоактивного Cr^{3+}. Активность Cr-осадка остается малой при введении Cr^{3+} как в виде фиолетовой, так и в виде зеленой модификации. Результаты не меняются при проведении опытов как в условиях стабильного существования пленки на катоде, так и при периодич. разрушении и образовании пленки. Это свидетельствует о том, что наличие пленки на поверхности катода не оказывает специфич. препятствия прохождению Cr^{3+} к катоду и подтверждает, что восстановление CrO_3 до металла происходит непосредственно из Cr^{6+} без образования промежуточных ионов Cr^{3+}.

З. Соловьева

47434. **Образование трехвалентных ионов хрома и их роль в процессе хромирования. Матулис Ю. Ю., Мицкус М. А.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 31—43

Изучено влияние добавок различных к-т к Cr-электролиту при различных т-рах и D_k на скорость образования Cr^{3+} и окисление Cr^{3+} на аноде. Показано, что наличие минер. к-т или их анионов в электролите, за исключением H_3PO_4, является необходимым условием образования Cr^{3+}. Скорость восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} увеличивается с ростом конц-ии H_2SO_4, HF, HCl и HNO_3 и при определенной конц-ии каждой к-ты, зависящей от природы к-ты и D_k, BT Cr^{3+} достигает ~100%. BT Cr^{3+} увеличивается с понижением т-ры и D_k. Установлено, что добавки H_2SO_4, HCl, HF и HNO_3 увеличивают катодную поляризацию (КП) и тем больше, чем выше конц-ия добавки, а H_3PO_4 не влияет на КП. Резкое увеличение BT Cr^{3+} связывается с изменением КП при изменении конц-ии посторонних к-т. На Pt-, Fe- и стальном анодах Cr^{3+} практически не окисляется. Скорость окисления Cr^{3+} на Pb-аноде представляет измеримую величину, причем она увеличивается с ростом исходной конц-ии Cr^{3+}, т-ры и D_a. Изменение скорости анодного окисления Cr^{3+} от D_a происходит в меньшей степени, чем в случае их образования на катоде. Из сопоставления скорости образования Cr^{3+} на катоде и окисления на аноде рассчитано, что ~10—15% кол-ва электричества при хромировании тратится на круговорот Cr^{3+}. Для поддержания стационарной конц-ии Cr^{3+} в электролите, работающем при т-ре 50°, рекомендуется соблюдать отношение катодной поверхности к анодной (Pb) ~1 : 2.

З. Соловьева

47435. **Влияние параметров электроосаждения на твердость и износостойкость хромовых покрытий. Шрейдер А. В.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 77—96

Изучено влияние условий электроосаждения Cr на твердость (Т) и износостойкость (И) Cr-покрытий, полученных из разбавленных (I) (150 г/л CrO_3) и универсальных (II) (250 г/л CrO_3) ванн. Показано, что Т осадков из I ванн больше Т из II лишь при высоких т-рах, а в области т-р 35—45° — большой разницы нет. Область т-р и D_k для получения осадков Cr высокой Т (> 1000 кг/мм²) для II ванны меньше и лежит при более низких т-рах, чем для I ванн. Т Cr-осадков резко снижается с повышением т-ры при всех D_k. При высоких т-рах более твердые осадки получаются при больших D_k. И осадков из I и II ванн мало отличается, при низких т-рах И мало меняется в широком диапазоне D_k, при высоких — изменение т-ры больше влияет на И, чем D_k. Миним. И получается при хромировании в I и II ваннах при т-ре 45°. С повышением т-ры И проходит через максимум, соответствующий 55—65° для II ванн и 65—75° для I. Существование максимумов и минимумов в зависимости И от т-ры и D_k объясняется неодинаковым изменением прочности зерен и величины сцепления между ними. Различие взаимосвязи между Т и И Cr-осадков, полученных при различных т-рах и D_k, объясняется изменением структуры Cr-осадков и соотношением между Т поликристаллитов, прочностью их сцепления и характером трещин в электролитич. Cr. Отмечается повышение И Cr-осадков с Т 650—925 кг/мм², что рекомендуется для характеристики осадков, стойких к истиранию и нестойких по измерению Т. Предлагается диаграмма режимов D_k и т-р для хромирования в I и II ваннах с получением осадков высокой Т (⩾ 1000 кг/мм²) и И (⩾ 50 мм⁻³).

З. Соловьева

47436. **Износостойкое и коррозионностойкое покрытие комбинированным (двухслойным) хромом. Петрова О. А.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 97—107

Описаны способ осаждения двухслойных Cr-покрытий и результаты исследования влияния условий электроосаждения Cr на пористость, коррозионную стойкость, твердость и износ Cr-покрытия. Показано, что наименьшая пористость молочных Cr-осадков получается при т-ре 70°, D_k = 30 а/дм² и толщине 20 μ. Наибольшую твердость имеют блестящие Cr-осадки, полученные при т-ре 50° и D_k = 50 а/дм². Установлено, что двухслойное покрытие Cr (20 μ молочного Cr при т-ре 70° и D_k = 30 а/дм² и 50 μ блестящего при т-ре 50° и D_k = 55 а/дм²) обеспечивает одновременно защиту от коррозии и механич. износа.

З. Соловьева

47437. **Изменение свойств хромового покрытия после механической обработки. Михайлов А. А.** В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 117—146

Изучено влияние характера механич. обработки поверхности перед и после хромирования на свойства и структуру Cr-покрытий. Установлено, что исходная чистота хромируемой поверхности сильно влияет на чистоту Cr-покрытий, микротвердость гладкого Cr и густоту сетки каналов пористого Cr (ухудшение чистоты поверхности снижает микротвердость Cr на 10% и в несколько раз увеличивает пористость после анодного травления). Материал детали и его термич. обработка перед хромированием не оказывают влияния на качество поверхности Cr-покрытий. Шлифование Cr-поверхности снижает микротвердость по сравнению с нешлифованной особенно для осадков, полученных при низкой т-ре электролиза и повышает пористость после травления, причем чем больше величина снимаемого слоя и меньше охлаждающей жидкости при-

меняется при шлифовании, тем больше снижается микротвердость и повышается пористость. Отмечается тесная связь между изменением микротвердости и пористости Cr, происходящим при шлифовании: чем меньше микротвердость шлифованной поверхности, тем больше пористость Cr. Снижение микротвердости и увеличение пористости Cr-осадков, происходящее под влиянием шлифования в большей степени зависит от т-ры хромирования, величины снижаемого слоя, кол-ва охлаждающей жидкости и свойств шлифовального круга и в меньшей степени от D_k и режимов резания. Рентгеноструктурным анализом не обнаружено структурных изменений в слое шлифованного Cr по сравнению с нешлифованным. Установлено лишь изменение внутренних напряжений. Высказывается мнение, что понижение микротвердости после шлифования Cr-осадка обусловлено частичным снятием внутренних напряжений, а не температурным эффектом. З. Соловьева

47438. Влияние условий хромирования и дехромирования на получение пористого хрома. Шлугер М. А. В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 147—174

Изучено влияние т-ры и толщины осадка на внутренние напряжения (ВН) при электроосаждении Cr. При 50—60° рост ВН с толщиной замедляется вследствие растрескивания покрытия, а при 70° ВН растут пропорционально толщине осадка. Зависимость ВН от т-ры меняется с толщиной осадка вследствие их растрескивания и реализации ВН. Исследовано влияние условий электролиза на пористость (П) Cr-осадка. Показано, что т-ра является основным фактором, влияющим на П осадков: с повышением т-ры сеть каналов становится реже. Влияние плотности тока на П зависит от состава р-ра: оно больше в разб. р-рах и при низком соотношении CrO_3/H_2SO_4. С увеличением плотности тока и содержания CrO_3 сеть каналов становится реже. Рекомендуются оптимальные условия и диаграмма для выбора режима электролиза при получении Cr-покрытий определенной П. Изучены закономерности анодного травления Cr при получении пористого Cr. Установлено, что уменьшение толщины Cr-слоя при анодном травлении зависит лишь от кол-ва электричества и не зависит от силы тока. Снижение твердости при анодном травлении объясняется снятием ВН и разрыхлением осадка вследствие неравномерного травления. Уменьшение ВН при дехромировании идет быстро и пропорционально толщине растворяемого слоя. Более быстрое снятие ВН объясняется дополнительным растрескиванием покрытия в ослабленных местах в процессе растворения. Описаны результаты микроскопич. наблюдения анодного выявления каналов в Cr-покрытии и объясняются некоторые характерные особенности пористой структуры Cr. З. Соловьева

47439. К вопросу об анодном растворении хрома. Черкез М. Б. В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 175—193

Изучено влияние условий электролиза и его продолжительности на ВТ при анодном растворении Cr и анодный потенциал Cr. $ВТ_а$ в обычном Cr-электролите находятся в пределах 104—106% и не зависит от т-ры, продолжительности электролиза и $D_а$. Увеличение конц-ии Cr^{3+} снижает ВТ, который при 125 *г/л* Cr^{3+} составляет ~85%. Более интенсивное растворение Cr по граням трещин, которое происходит при выявлении сетки каналов в Cr-осадке, объясняется более активным состоянием Cr в трещинах. Потенциал Cr-анода снижается в процессе электролиза, особенно быстро вначале. Достижение устойчивого потенциала на аноде совпадает по времени с получением максим. глубины каналов, при котором сохраняется постоянство действительной поверхности покрытия. З. Соловьева

47440. Хромирование в саморегулирующихся электролитах. Семин В. М. В сб.: Теория и практика электролит. хромирования. М., АН СССР, 1957, 224—231

При насыщении р-ра CrO_3 (250 *г/л*) при т-ре 50—60° труднорастворимыми солями $SrSO_4$ (6 *г/л*) и K_2SiF_6 (20 *г/л*) получается саморегулирующийся электролит (СЭ). Растворимость $SrSO_4$ увеличивается при повышении т-ры и увеличении конц-ии CrO_3. $ВТ_k$ в СЭ составляет 18% при т-ре 55° и D_k 50 *а/дм²*. Оптимальная конц-ия CrO_3 250—300 *г/л*. При этом получаются наиболее блестящие осадки с максим. ВТ. СЭ менее чувствителен к колебаниям т-ры, чем сернокислый. Интервал D_k получения блестящих осадков в СЭ шире, чем в сернокислом электролите. Применение СЭ при повышенных (по сравнению с обычно принятыми) D_k позволяет интенсифицировать процесс хромирования в 1,4 раза. Н. Михайлов

47441. Защитно-декоративное хромирование алюминиевых изделий. Лайнер В. И., Величко Ю. А., Вестн. машиностроения, 1957, № 9, 48—54

Рассматривается роль подготовки поверхности Al-деталей для удаления окисной пленки и предотвращения ее повторного образования (перед началом электроосаждения) и контактного вытеснения металла в ванне. Рассматривается анодирование Al в H_3PO_4, цинкатная обработка, нанесение тонких слоев Zn и латуни. Исследование микроструктуры анодированного Al показывает, что в случае покрытий Cu=Ni=Cr медь осаждается сначала в порах, а затем образует сплошной слой. При контактном цинковании на поверхности Al получается тонкая плотная пленка равномерной толщины, прочно сцепленная с металлом и хорошо сцепляющаяся с покрытием. Толщина и структура этой пленки зависят от состава р-ра, материала изделия, времени погружения, т-ры и др. Применение последующего нагрева при нанесении слоя Ni на Al без промежуточного слоя Cu обеспечивает прочное сцепление покрытия. Целесообразно применение тонких промежуточных слоев Ni при лужении, серебрении и износостойком хромировании. Прочное сцепление Al с Ni-покрытием обеспечивается при условии нагрева покрытого изделия при т-ре 200—250° в течение 30 мин. В ответственных случаях необходимо применять слои Ni толщиной 25—50 μ или применять комбинированное покрытие Ni=Cu=Ni=Cr. Я. Лапин

47442. Восстановление крупных деталей. Поповский И. Е., Вестн. машинострения, 1957, № 10, 70—71

Хромирование вала длиной 400 *мм*, весом 2200 *кг* производится в передвижной ванне. Утечка электролита между деталью и частями ванны предотвращается резиновыми прокладками толщиной 10 *мм*, которые одновременно являются электролитич. изоляцией хромируемой детали. Анод — полый Pb-цилиндр, который фиксируется по центру. Состав электролита (в *г/л*): CrO_3 250, H_2SO_4 2,5; D_k = 50 *а/дм²*, т-ра 50—55°. Б. Темкин

47443. О фильтровании и очистке электролитов для хромирования. Маху (Über die Filtration und Reinigung von Chrombädern. **Machu Willi**), Metallwaren-Ind. und Galvanotechnik, 1957, 48, № 12, 506—512 (нем.)

Описаны методы удаления металлич. примесей (Fe, Cr^{3+}, Zn, Cu): проработка током, применение пермутитов, окисление Cr^{3+} в Cr^{6+} с помощью $KMnO_4$. Библ. 7 назв. М. Мельникова

47444. **Поточная линия высокой производительности для хромирования гильз цилиндров. Чейс** (High-production line deposits quality chrome plate on bumpers. Chase Herb), Iron Age, 1955, **175**, № 9, 115—118 (англ.)

47445. **Успехи блестящего лужения.**— (Progress of bright tin plating.—), Tin and Uses, 1957, № 41, 1—3 (англ.)

Получены блестящие осадки Sn из сернокислого электролита с добавкой в качестве блескообразователя сырого дегтя, получаемого при сухой перегонке дерева. Деготь может быть диспергирован в электролите, к которому предварительно добавляется поверхностноактивное в-во. Состав р-ра и режим процесса не приводится. Рентгеноструктурным и электронно-микроскопич. исследованиями выявлена очень мелкокристаллич. структура осадка с определенной ориентацией кристаллов. Степень блеска зависит от чистоты подготовки поверхности основного металла и усиливается с увеличением толщины покрытия.
Н. Михайлов

47446. **Электролитическое осаждение сплава свинец-индий. Шлугер М. А., Липин А. И., Тельных П. П.**, Ж. прикл. химии, 1958, **31**, № 1, 71—77

Для электроосаждения сплава Pb с 10—12% In, что необходимо для нормальной эксплуатации некоторых трущихся деталей, рекомендуется электролит состава (в *г/л*): Pb 80—100; In 20—25; HBF_4 10—20; D_k 1—3 *а/дм²*; D_a 5 *а/дм²*; т-ра 18—25°; аноды — Pb и In. Осадок имеет мелкокристаллич. структуру, предполагают, что он представляет собой β-фазу системы Pb — In. С увеличением соотношения In/Pb (в р-ре) от 0,4 до 4 содержание In в осадке увеличивается с 10 до 40%: с увеличением D_k от 1 до 5 *а/дм²* содержание In в осадке снижается с 20 до ~ 10%. Последнее объясняется тем, что с повышением D_k увеличивается разность потенциалов выделения Pb и In. Коррозионная стойкость электролитич. сплава примерно в 4 раза больше таковой гальванотермич. сплава. Антифрикционные свойства электролитич. сплава также выше подобных свойств гальванотермич. сплава. М. Мельникова

47447. **Осаждение сплава свинец-олово для деталей авиационных машин. Адзолино** (Lead-tin alloy plating for aircraft engine components. Azzolino Joseph), Plating, 1957, **44**, № 11, 1180—1182 (англ.)

Рассматриваются условия электроосаждения сплава Pb-Sn (6,0—9,5% Sn) и условия подготовки поверхности. Состав р-ра (в *г/л*): Sn 4—9; Pb 60—105; $HBF_{4своб}$ 37,5—75; пептон 1—8; pH 0,5; т-ра — комнатная, D_k 3 *а/дм²*.
З. Соловьева

47448. **Электроосаждение легких и огнеупорных металлов. Дейвис** (Process for electroplating light and refractory metals. Davis Leon G.), Industr. Rev. Africa, 1957, 9, № 2, 45, 47 (англ.)

Электроосаждением из неводных р-ров можно получить сплавы Al — Mg (6% Mg), Al — Zr (45% Zr), Al — Ti (6% Ti), хотя чистые Ti и Zr получены не были. Ванны на основе расплавленных солей дают металлич. осадки в виде порошка, чешуек или дендритов. Наилучшие осадки получены из галоидов, боргидридов, гидридов и металлорганических соединений, растворенных в эфире. Плотный осадок Be (97%) был получен из эфирного р-ра галоидов бериллия и алкилов. Тонкий черный порошок с содержанием 92% Be был также получен из эфирного р-ра галоидов бериллия и алкилов. Хрупкий плотный осадок 70% Be + 30% B был получен из эфирного р-ра боргидрида бериллия.
Н. Михайлов

47449. **Получение контрольных образцов толщин гальванических покрытий. Штейнберг Л. А.**, Радиотехн. произ-во, 1957, № 8, 40

Образцы изготовляют из калиброванной Cu-фольги толщиной 20 μ. Фольгу складывают в пакет, на который наносят гальванич. путем покрытие, затем вырезают пластинки, на которых оптиметром определяется толщина покрытия путем вычитания из общей толщины покрытой пластинки первоначальной толщины фольги. Так изготовлены контрольные образцы для Zn, Cd, Ag и Ni.
Б. Темкина

47450. **Точность гальванопокрытий в гальванических цехах. Котельников Б. П.**, Вестн. электропром-сти, 1955, 30—32

47451. **Применение комплексометрии при исследовании электролитов для меднения и никелирования. Браун** (Anwendung der Komplexometrie zur Untersuchung galvanischer Kupfer- und Nickelbäder. Braun Karl-Heinz), Chem. Technik, 1957, **9**, № 9, 541 (нем.)

Описано применение комплексона III при анализе Cu-ванн (кислых и цианистых) и Ni-ванн. Приведены методики анализов и методы расчетов. Б. Тёмкина

47452. **Измерение pH в гальванотехнике и котловой воде. Грейтер** (Die pH-Messung in der Galvanotechnik und im Kesselbetrieb. Greuter E.), Microtechnic, 1957, **11**, № 2, 79—84 (нем.)

47453. **Отмеченный премией проект цеха гальванопокрытий.**— (Prizewinning plating plant layouts.—), Plating, 1957, **44**, № 10, 1086—1089 (англ.)

47454. **Катодное осаждение марганца из расплавленных шлаков. Есин О. А., Топорищев Г. А., Шурыгин П. М.**, Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 67, 42—50

Определен в лабор. условиях ВТ металлич. Mn при осаждении его из расплавленных шлаков состава (в вес. %): Mn^{2+} 30—50, SiO_2 27—32, MgO 2, Mn^{3+} 0,01—0,5, Fe 0,2—1,5. Т-ра 1250—1370°; сила тока 0,5—10 *а*; кол-во электричества 0,04—0,67 *а.-ч.* Электролизер из плавленой магнезии с крышкой из магнезита. Анод — уголь. При применении в качестве катода расплавленного Mn происходит не осаждение, а растворение Mn вследствие р-ций $Mn_{мет} + 2Mn^{3+}{}_{шл} \rightarrow 3Mn^{2+}{}_{шл}$; $Mn_{мет} + 2Fe^{3+}{}_{шл} \rightarrow Mn^{2+}{}_{шл} + 2Fe^{2+}{}_{шл}$. Установлена возможность осаждения Mn на жидком Ag-катоде с ВТ 16—90%. Меньшая конц-ия Mn в сплаве Ag=Mn по сравнению с чистым Mn обусловливает резкое снижение скорости окисления Mn. ВТ зависит от конвективной диффузии и степени окисленности шлака. Чем больше соотношения Mn^{3+}/Mn^{2+} (1) и Fe^{3+}/Fe^{2+} (2), тем меньше ВТ. Увеличение (1) снижает ВТ в большей степени, чем увеличение (2), что объясняется бо́льшим значением окислительного потенциала перезарядки ионов Mn, чем ионов Fe.
В. Зиновьев

47455. **Некоторые физико-химические характеристики материалов и процессов электролитического производства титана. Иванов А. И., Гопиенко В. Г.**, Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 365—379

Определялась растворимость (Р) $TiCl_4$ в расплавленных электролитах методом продувки. Найдено, что Р $TiCl_4$ в хлоридных расплавах при 600—800° равна 0,5—4%, а во фторидных расплавах 10—18%. Растворимость TiO_2 в хлоридных расплавах незначительна, за исключением $CaCl_2$ (до 0,5%), а во фторидных расплавах высока (0,5—8%). Проводилась вакуум-термич. очистка катодного осадка от солей и металлов. Хлористые соли K, Na, Ba, Mg почти полностью отделяются от Ti при 850—900°. Для фтористых солей при очистке наблюдаются повышенные потери Ti (до 50%). Металлы — Mg, Zn и Cd — отгоняются легко до 0,05—0,1%; Pb до 25% при 920° за 6 час., а Sn практически не отгоняется. Показано, что наиболее устойчи-

выми материалами против коррозии в $TiCl_4$ являются стали ЭИ432, IX18Н9Т, Mo и Ni — ниже 136°; для т-р 300—800° лучшими материалами являются Mo и монель-металл. Из неметаллов до 200° наиболее устойчивым материалом является фторпласт. Б. Лепинских

47456. Электролиз хлоридов титана в расплавах с жидким катодом. Иванов А. И., Мауритс И. И., Гопиенко В. Г., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 380—387

Описаны лабор. опыты электролиза в атмосфере аргона в фарфоровых стаканах, емк. 500—1000 *см*³ при силе тока 20—100 *а*, т-ре 650—800°, D_k 0,2—7 *а/см*², межполюсном расстоянии 40—90 *мм* в течение 2—6 час. По окончании опыта стакан охлаждался и анализировался катодный Ti-сплав. Сырье вводилось в виде $TiCl_4$ или $TiCl_3$. Материал анода — графит, катодом служили Zn, Cd, Pb, Zn + Mg (30%), Pb + Mg (50%), Sn. Электролиты (в вес.%): KCl 50, NaCl 50(1), KCl 80, $MgCl_2$ 20(2) KCl 40, NaCl 40, $MgCl_2$ 20(3) и NaCl 44, $CaCl_2$ 36, $BaCl_2$ 20(4). Лучшие результаты получены с Zn + Mg(30—40%) в электролитах (3) и (4) при 700°, D_k 0,2—3 *а/см*² и межполюсном расстоянии 60—90 *мм*. Катодные осадки (порошки) содержали до 97% Ti. В. Зиновьев

47457. Исследование электроосаждения металлического титана из четыреххлористого титана в системах расплавленных хлоридов щелочных металлов. Берджесс, Браун, Робертс (Investigations into the electrodeposition of titanium metàl from titanium tetrachloride in fused alkali metal chloride systems. Burgess J., Brown C. T., Roberts C. W.), J. Appl. Chem., 1958, 8, № 1, 6—13 (англ.)

Изучено влияние условий электролиза на свойства осадка и ВТ при электровосстановлении $TiCl_4$, растворенного в хлоридах щел. металлов. Установлено, что замена атмосферы аргона на H_2 в ячейке без диафрагмы увеличивает ВТ и производительность вследствие уменьшения потерь из-за анодного окисления $TiCl_4$, но увеличивает загрязнение осажденного металла железом. Осажденный металл получается в виде мелких частиц, имеет дендритную структуру и миним. твердость благодаря поверхностному слою окиси. Применение диафрагмы в электролитич. ячейке увеличивает ВТ и не влияет на твердость металла. D_k мало влияет на ВТ и твердость. З. Соловьева

47458. Выбор регулируемой величины алюминиевых электролизеров. Рубин Б. И., Тр. Всес. н.-и. алюмин.-магн. ин-та, 1957, № 40, 285—293

Для автоматич. управления механизмом подъема и опускания анода, в качестве импульса на вход регулятора предлагается выбирать отношение I/U (I — сила тока, U — напряжение), пропорциональное отношению производительности (P) к уд. расходу энергии (W). Дается сравнение регулируемых величин 1) I/U, 2) $I \cdot U$ и 3) $I - U$ в зависимости от основных параметров, определяющих процесс электролиза. Показано, что I/U эффективнее отражает ход производительности электролизера, позволяет легче поддерживать заданный температурный режим, и в то же время регулятор не реагирует на малые изменения напряжения и силы тока. Б. Лепинских

47459. Получение лантана методом электролиза расплавленных солей. Курода (Kuroda Tadashi), Дэнки сикэнсё кэнкю хококу, Res. Electrotechn. Lab., 1957, № 561, 103 pp., ill.) (японск.; рез. англ.)

Описаны результаты исследований по получению металлич. лантана. Исходным сырьем служил монацитовый песок, из которого получалась окись лантана. Полученный при хлорировании La_2O_3 хлористым аммонием LaOCl подвергался электролизу в расплаве солей щел. металлов с целью выделения чистого металлич. лантана. Подробно описаны оптимальные условия разложения монацитового песка при действии горячей H_2SO_4. В процессе исследований получены многие физико-химические величины, относящиеся к расплавленным солям лантана, электролизу расплавов и т. д. Описаны результаты опытов по электролитическому получению сплава лантан — железо, а также борида лантана. Из резюме авторов

47460. Приготовление металлического тория путем электролиза расплава солей, содержащих хлористый торий. Курода, Тании (Kuroda T., Tanii S.), Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1957, 21, № 10, 721—726, 797 (японск.; рез. англ.)

Описано приготовление безводн. $ThCl_4$ путем хлорирования смеси ThO_2 + углерод. Оптимальные условия: т-ра хлорирования 950—1000°; скорость хлорирования ~ 85. Крупные плоские кристаллы металлич. Th были получены при электролизе расплавленных смесей $ThCl_4$ с NaCl и KCl или LiCl и $MgCl_2$. Оптимальные условия электролиза: т-ра ванны ~ 650°, сила тока 8—10 *а*; конц-ия $ThCl_4$ в расплаве 20—40 вес.%. Из резюме авторов

47461 Д. О механизме электролитической полировки металлов. Финкельштейн А. В. Автореф. дис. канд. хим. н., Саратовск. ун-т, Саратов, 1958

47462 П. Устройство ампульной батареи. Баррет (Battery construction. Barrett Edward L.). Пат. США 2763706, 18.09.56

Приведена схема и описано устройство для одновременной заливки электролита (Э) в Ag-Zn-элементы ампульной батареи, предназначаемой для работы в управляемых ракетах, снарядах и т. п. Б. Герчиков

47463 П. Изготовление электродных пластин для электролитического конденсатора. Кобаяси Хисао, Тории Хидэдзи, Сирота Макото, Катаока Кадзуо [Нихон Хосо Кёкай]. Японск. пат. 1962, 14.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 10, 80 (англ.)]

Фольгу или пластины обрабатывают хим. путем или травят электрохимически (постоянным током) для создания шероховатой поверхности. Фольгу затем травят электрохимически с помощью переменного тока в смеси HCl + $H_2C_2O_4$. K. Kitsuta

47464 П. Электролитическое оксидирование тантала (катоды для детекторов гамма-излучения) (Cathodes for gamma ray detectors) [Texaco Development Corp.]. Англ. пат. 733686, 20.07.55

Заготовки Ta оксидируют в 30%-ном р-ре H_2SO_4. Пользуются постоянным или переменным током. Напряжение повышают от 10 *в* до 120 *в* (через каждые 10 *в*). На каждом этапе процесс длится пока ток не спадет до нуля. Полностью оксидированные электроды имеют серую окраску; процесс может быть остановлен и по достижении промежуточного золотистого цвета. Г. Аврунина

47465 П. Электролитическая установка. Росс (Electrolytic device. Ross Sidney D.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2759131, 14.08.56

Предлагается применять в электролитич. конденсаторах, имеющих Ta- или Al-электрод, электролит, состоящий из водн. р-ра ацетата или формиата Li, Na или K. Указанный электролит образует на аноде тонкую прочную пористую окисную пленку. В. Левинсон

47466 П. Усовершенствованная электролитическая ванна. Окада Тацудзо, Ёсидзава Сира. Японск. пат. 3473, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, 6010 (англ.)]

Электролиз водн. р-ров хлоридов щел. металлов проводится или с вертикальным вращающимся Hg-катодом или с вертикальным катодом по диафрагменному методу. Приведены схемы аппаратов. K. Kitsuta

47467 П. **Электролитическое разложение солей щелочных металлов. Кудо Хиронори, Кансаки Тосио** (Дзайдан Ходзин Ногути Кэнкюсё). Японск. пат. 3675, 23.06.54

Катодом в электролизере служит Hg, поступающая из разлагателей амальгамы, анодом — уголь, электролит — водн. р-р соли щел. металла, по своей конц-ии близкий к насыщению. Во время электролиза образуется амальгама щел. металла и хлор, которые выводятся из электролизера. В разлагателе амальгамы анод — амальгама, электролит — водн. р-р едкой щелочи. Hg из разлагателей при помощи спец. приспособлений возвращается в электролизер, и таким образом достигается непрерывная циркуляция Hg между электролизерами и разлагателями амальгамы. Дополнительное устройство, регулирующее напряжение, дает возможность регулировать напряжение в электролизерах и разлагателях амальгамы, проводить непрерывный электролиз в течение довольно длительного времени, повысить выход Hg и снизить расход электроэнергии. В. Зломанов

47468 П. **Разложение амальгамы щелочных металлов в вертикальном цилиндрическом аппарате. Окада Тацудзо, Ёсидзава Сиро.** Японск. пат. 267, 20.01.54

Патентуется разложение амальгамы в колонне, в верхней части которой находится патрубок для ввода амальгамы щел. металлов, труба для вывода водорода и труба для подачи горячей воды. Колонна имеет насадку, выводную трубу для слива Hg и выводную трубу для отбора р-ра едких щелочей. Пример. Диаметр колонны 40 *см*, высота насадки 90 *см*. Из электролизера в колонну каждую минуту поступал 1 *л* 0,1%-ной амальгамы Na (т-ра 50°) и 340 *см*³ горячей воды. В колонне благодаря теплоте р-ции все время поддерживалась т-ра 80°, выход 60%-ного р-ра NaOH составлял 400 *г* в 1 мин., выход газообразного водорода с т-рой 15° — 70 *л* в 1 мин. Содержание Na в Hg после разложения амальгамы составляло 0,0007%. З. Завьялов

47469 П. **Усовершенствованный графитовый электрод для получения хлора по ртутному методу. Муродзуми Масахико, Кобаяси Хикокадзу** [Асахи Гарасу Кабусики Кайся]. Японск. пат. 3674, 23.06.54

Для предохранения от износа в результате коррозии под действием электролита графитовый стержень соединяется с графитовым анодом при помощи графитового же штуцера, имеющего наружную и внутреннюю резьбу. Графитовый анод и стержень также имеют резьбу. Штуцер одним концом ввинчивается в анод, а с другого конца штуцера ввинчивается графитовый стержень. В. Зломанов

47470 П. **Пластинчатый электрод с отростком. Хонсберг** (Med påbyggnad försedd plattelektrod. Honsberg W.) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Шведск. пат. 155971, 11.09.56

Предложен пластинчатый электрод (Э) с отростком, напр. графитовый, у которого над расходуемой при электролизе частью по всей его длине со стороны проводника помещен крышеобразный отросток с той же, что и Э контактной поверхностью и одинаковым сечением по всей длине Э, сохраняющимся до полного использования Э. Преимуществом такого Э является бо́льшее использование его при электролизе и возможность изготовления выдавливанием. К. Герцфельд

47471 П. **Способ приготовления смолы для электродов** (Procédé de fabrication de brais pour électrodes dont la teneur en résines de goudron à composition moléculaire moyenne donne la constitution optima en coke de liaison) [Chemische Fabrik Badenia Philipp Keilmann, O. H. G.]. Франц. пат. 1117348, 22.05.56

Гудрон смешивается с легким каменноугольным маслом, добавляется $\leqslant 5\%$ хлоридов тяжелых металлов (Cr, Mn или Fe) при т-ре 150—200° и полученный продукт дистиллируется до получения смолы желаемой точки размягчения. Патентуемый способ предусматривает следующие варианты: а) к гудрону, смешанному с легкими каменноугольными маслами, добавляется максимум 5% хлористого соединения при т-ре 150—200°; б) хлорид тяжелого металла берется в соотношении $< 2\%$ и смесь подвергается многочасовому нагреванию при т-ре 150—200° с продувкой воздухом; в) применяют 0,2% $MnCl_2$; г) применяют 0,1% хлор-сульфоновой к-ты с обработкой в течение менее 15 мин.; д) обработка реакционной массы производится при помощи механич. перемешивания. А. Рейхштадт

47472 П. **Электролитический метод приготовления водного раствора, содержащего ионы кальция. Мурагоси Когоро.** Японск. пат. 3962, 3.07.54 [Chem. Abstrs, 1955, 25, 8016 (англ.)]

Электролизер разделен диафрагмой. Анолит содержит р-р $CaSO_4$ или $CaCO_3$, католит — водн. р-р $Ca(OH)_2$ (0,3286 *г* в 100 *мл*). K. Kitsuta

47473 П. **Электролитический способ получения аминов. Бодамер** (Electrolytic process for producing amines. Bodamer George W.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США, 2737486, 6.03.56

Патентуется способ выделения свободных аминов из их солей с помощью электролиза. Р-р соли амина вводится в катодное пространство электролизера с анионообменной диафрагмой (Д). Анодное пространство содержит р-р к-ты (~0,1 н.). Эффективность разделения зависит от качества Д. Для ее изготовления используется анионообменная смола (25—75%) и связующее в-во напр. полиэтилен, полихлорвинил, натуральный или синтетич. каучук. В качестве примера проводится методика выделения этилендиамина из его солянокислой соли в электролизере с Pt-электродами и Д, изготовленной из смолы «Amberlite IRA-400» (70%) и полиэтилена (30%). Катодное пространство содержало 40%-ный р-р хлорида этилендиамина, анодное — 0,1 н. р-р H_2SO_4. Расход электроэнергии для превращения 85,5% соли этилендиамина в свободный амин составлял 8,2 *квт-ч/кг*. С. С. Кругликов

47474 П. **Механизм для перемещения деталей при травлении. Дитерман, Билл** (Etching plate movement mechanism. Dieterman Henri, Bill William J.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2763950, 25.09.56

Приведена патентная ф-лы и чертежи механизма для перемещения деталей при струйном травлении. Механизм обеспечивает вращательное и поступательное перемещение деталей при травлении, что способствует равномерному растворению вязкой пассивной пленки на различных частях деталей. Механизм включает плоскости для подвешивания и перемещения деталей, соединенные при помощи стержня, и направляющие в виде прутков круглого сечения. Н. К.

47475 П. **Способ электролитической полировки поверхности турбинных лопаток. Вуйцик** (Sposób elektrolitycznego polerowania powierzchni łopatek turbinowych. Wójcik Zygmunt) [Instytut Metalurgii im. Stanisława Staszica]. Польск. пат. 38107, 10.04.56

Для полировки поверхности лопаток паровых и газовых турбин электролитич. путем патентуется р-р состава (в *см*³): H_3OP_4 800, H_2SO_4 100, CrO_3 100 *г*, H_2O 50 в течение 5 мин. при 80° и $D_a = 50$ *а/дм*². В. Левинсон

47476 П. **Состав электролита и условия его применения. Санфорд** (Electrolyte composition and process for employing same Sanford Paul L.). Пат. США 2743221, 24.04.56

Для получения на Al и его сплавах с высоким содержанием Si, Cu, Zn и Ni толстых анодных окисных пленок, отличающихся высокой коррозионной стойкостью и твердостью, предлагается вводить в элекролиты додобавки. В качестве добавки используется водн. экстракт бурых низкосортных углей или торфа. Для получения водн. экстракта напр. торфа, последний смешивают с H_2O в отношении 1 : 5 (вес. ч.) и нагревают до 122—176° при давл. 0,7—10 *ат* в течение 6—50 час. Водн. экстракт отделяется от твердого остатка декантацией. С повышением т-ры и давления продолжительность нагревания сокращается. Экстракт может быть также получен нагреванием смеси торфа и H_2O с обратным холодильником при атмосферном давлении в течение 24 час. Экстракт представляет собой водн. р-р органич. к-т сложного состава; pH 4—6. Приведены примеры составов электролитов. П. Щиголев

47477 П. Ванна для электроосаждения металлов из щелочных растворов. Вейнер (Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen aus alkalischen Lösungen. Weiner Robert) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 1002179, 18.07.57

Ванна для электроосаждения Cu, Zn, Cd, Sn, Ag и их сплавов отличается тем, что щел., в частности, цианистый электролит содержит наряду с комплексным соединением осаждаемого металла небольшое кол-во растворимого или легко эмульгируемого в воде или в щел. р-ре органич. соединения Si, в частности силиконового (кремнекетон) масла. Конц-ия силикона составляет от 0,001 до 0,1 *г/л*. Органич. соединение Si растворяется в смешивающемся с водой р-рителе, напр. ацетоне, и вводится в электролит, где образуется тонкая стабильная эмульсия. Нерастворимые в воде Si-соединения могут вводиться в электролит также с помощью эмульгаторов. Для улучшения блеска осадков наряду с Si-соединением в электролит можно вводить 0,01—1 *г/л* аминокислоты (фенилгликоколя). Добавки соединений Si можно комбинировать и с другими обычными блескообразователями, напр. соединениями Se. З. Соловьева

47478 П. Блестящее меднение. Франс (Copper plating brightener. France Daniel R.) Пат. США 2778788, 22.01.57

Патентуется блескообразователь (Б) состава (в *г/л*): H_2MoO_4 32, $PbC_4H_4O_6$ 8, CH_3COONH_4 1,3, NH_4OH 28 *см*³, смачивающее в-во 56 *см*³, Na_2SnO_3 1, CdO 1, NaCN 4, NaCl 4, NaOH 64, H_2O — до 1 *л*. Конц-ия из Б в обычной цианистой ванне меднения — 48 *г/л*. Описаны методы приготовления Б и введения его в электролит. В состав Б может входить CrO_3 (0,25 *см*³ насыщ. р-ра CrO_3 на 1 *л* H_2O), который может употребляться и отдельно. М. Мельникова

47479 П. Ванна для электроосаждения сурьмы. Смарт (Antimony plating bath. Smart Clarence F.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2779725, 29.01.57

Патентуется метод осаждения блестящих, гладких, коррозионностойких и обладающих хорошим сцеплением осадков Sb. Состав электролита (в *г/л*): двузамещ. лимоннокислый аммоний 60—100, рвотный камень [$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$] 8—12, блескообразователь 8—15. В качестве блескообразователя употребляются H_3BO_3, HBF_4 или их растворимые соли. Эти добавки также ускоряют растворение Sb-анодов. Ванна стабильна и имеет хорошую РС. В качестве добавки, уменьшающей питтинг, применяется 0,05—0,1 *г/л* животного клея. pH ванны 4,5—5,5, оптимально 5, регулировка pH проводится добавками HCl, HNO_3, H_2SO_3 или CH_3COOH. Напряжение 2—4 *в*, D_k 1,5—2,5 *а/дм*²; т-ра комнатная. В случае использования нерастворимых анодов — графит или нержавеющая сталь — конц-ия Sb в р-ре поддерживается добавками растворимых солей Sb. Sb может осаждаться на Pb, In, сплав Pb-Zn, Zn, Cu, Fe, Sn, Cd, сплав Pb-Sb, нержавеющую сталь. При осаждении блестящих коррозионностойких Sb-покрытий на металлич. изделия вначале наносят подслой Pb, In или сплава Pb-In. М. Мельникова

47480 П. Хромирование. Блейн (Chromium plating. Blaine Thomas) [The Harshaw Chemical Co.]. Пат. США 2745801, 15.05.56

Патентуется блестящее хромирование Sb, Sn, Ag и полублестящее хромирование Pb; Cr-покрытия обладают хорошим сцеплением с перечисленными металлами и не требуют дополнтельной полировки. Электролит содержит CrO_3 700 *г/л* (оптимально 250—450); CH_3COOH 15—35% от веса CrO_3 (оптимально 50—100 *г/л*); SO_4^{2-} 0,3—1% от веса CrO_3 (1—3 *г/л*); т-ра р-ра 20—40°; D_k 10—40 *а/дм*²; аноды — Pb. Вместо CH_3COOH можно применять ацетаты K, Na, NH_4, Mg, Ca. Пример: состав электролита (в *г/л*): CrO 250; CH_3COOH 50; H_2SO_4 1; D_k 20 *а/дм*², т-ра 20—40°. М. Мельникова

47481 П. Электрорафинирование марганца. Багли Каroселла (Electrowinning of manganese. Bagley Glen D., Carosella Michael C.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2755241, 17.07.56

Процесс электрорафинирования Mn из водн. р-ра солей Mn и NH_3 отличается тем, что Mn осаждается на тонкий листовой катод из сплава состава (в %): Cr 10—25, W 0,5—10, Fe 4—25, Mo 2—20, Ni 20—83,5. Катод предварительно прокатывается, отжигается, полируется и обезжиривается. Электролизер снабжен диафрагмами. После электролиза Mn-осадок обрабатывается разб. р-ром $Na_2Cr_2O_7$ для предотвращения окисления, затем Mn снимается с катода, который вновь возвращается в электролизер. В состав сплава для катода могут входить также Ta (0,1%) и Nb (0,5%). З. Соловьева

47482 П. Обработка Sn-покрытия. Пул (Treatment of tinplate. Poole William David) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2775535, 25.12.56

Патентуется метод обработки Sn-покрытия после его оплавления. Sn-ленту после оплавления обрабатывают катодно в водн.-щел. р-ре при D_k 0,3—3 *а/дм*², при т-ре 70—98°, в течение 0,5—3 сек., промывают, пропускают через р-р CrO_3 (0,1—1%) при т-ре 65—95° и снова промывают. В качестве щел. р-ра используют р-ры Na_2CO_3, NaOH, Na_3PO_4, $NaHCO_3$, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, K_2CO_3, KOH, $KHCO_3$ и их смесь. Конц-ия щелочи 0,5—5,5%. Оптимальные условия: pH р-ра 9, конц-ия щелочи 1—3%, D_k ~1 *а/дм*², т-ра 80°. М. Мельникова

47483 П. Электроосаждение сплавов Fe-Zn. Солт (Electrodeposition of iron zinc alloys. Salt Frederick William) [The British Iron & Steel Research Association]. Пат. США 2778787, 22.01.57

Патентуется электроосаждение сплавов состава (в %): Zn 6—92, Fe 94—8. Электролит содержит (в *г/л*): ионы Zn 2—25, ионы Fe 15—50, NH_4Cl или $(NH_4)_2SO_4$ 30—150, KCl 5—20, лимонную к-ту 0,1—5 и смачивающую добавку «Tecpol» 0,1—30 *мл*. Состав сплавов регулируется конц-ией ионов Fe и Zn в р-ре и условиями электролиза. С увеличением D_k содержание Zn в осадке при прочих равных условиях уменьшается. Твердость осадков умеьшается с 560 до 300 ед. при увеличении Zn в осадке с 6 до 92%. pH р-ра 1,25—2,8; BT_k = = 82—98%, D_k = 3—40 *а/дм*², при перемешивании 75 *а/дм*², т-ра р-ра 40—100°, оптимального 50°. Аноды — Fe, сплав Fe-Zn. В случае применения отдельных анодов из Zn и Fe D_a для Zn должна быть 10—20 *а/дм*², при D_a Zn > 30 *а/дм*² цинковые анода пассивируются. Пример. Состав электролита (в *г/л*): $FeCl_2 \cdot 7H_2O$ 177, $ZnCl_2$ 48, NH_4Cl 30, KCl 15, лимонная к-та 0,5; режим

электролиза: pH 1,25, т-ра 50°, $D_k = 75$ *а/дм²*. Сплав содержит 44% Zn. М. Мельникова

47484 П. **Гальванопластическое изготовление железных изделий.** Косовский (Electroformed iron articles. Kosowsky Leo K.) [Columbia Records Inc.]. Пат. США 2758961, 14.08.56

Предложен метод изготовления железных матриц (ЖМ) для прессования граммофонных пластинок. На позитивный оригинал наносят разделительный слой погружением в р-р $K_2Cr_2O_7$, и затем осаждают Ni толщиной 0,025 *мм*. На Ni осаждают Fe либо непосредственно, либо на подслой Cu толщиной 0,025—0,075 *мм*. Перед началом осаждения Fe оригиналы со слоем Ni или Ni-Cu декапируют в HCl при т-ре 75° 1 мин. и затем выдерживают в горячем Fe-электролите, состоящем из $FeCl_2$ и $CaCl_2$ при pH $< 1{,}5$ до тех пор, пока оригинал не примет т-ры электролита (90°), после чего включают ток ~ 1 *а/дм²* в течение 1 часа до осаждения слоя Fe 0,0125 *мм*. Затем включают качание катодов и увеличивают D_k до ~ 6 *а/дм²*. Fe осаждают до толщины 0,375—0,5 *мм*. Оригинал с нарощенной ЖМ для уменьшения окисления Fe обрабатывают в р-ре состава (в *г/л*): $K_2Cr_2O_7$ 0,6, NaOH 7,5, Na_3PO_4 2,5. После отделения матрицы от оригинала и шлифовки тыловой стороны ее хромируют. Для уменьшения хрупкости ЖМ рекомендуется отжигать ее при т-ре $\sim$300° несколько минут. Аноды — чистое мягкое малоуглеродистое Fe в кислотоупорных чехлах. Электролит перед употрблением прорабатывают при напряжении 1 *в* и $D_k \sim 0{,}5$ *а/дм²* Прочность на разрыв ЖМ $42{,}0 \cdot 10^2$—$50{,}4 \cdot 10^2$ *кг/см²*, удлинение 9—12%. В. Жогина

47485. **Изготовление мелких металлических сеток.** Холман, Уайт (Manufacture of metal mesh screens. Holman Herbert Elward, White Leslie James) [Electric & Musical Industries Ltd.] Пат. США 2732288, 24.01.56

На Cu-матрицу толщиной до 0,38 *мм*, полученную гальванопластически и имеющую канавки, соответствующие рисунки сетки, электролитически осаждают Ag или другие металлы. Полученная Ag-пленка имеет большую толщину в канавках матрицы и меньшую на полях. Для получения сетки, пленку на полях растворяют в электролите состава (в объемн. ч.): H_2SO_4 19; конц. HNO_3 1, в котором Ag растворяется легче, чем Cu, путем многократного кратковременного (15 сек.) травления с последующей промывкой для охлаждения. Тонкая пленка на полях травится преимущественно перед толстой пленкой в канавках за счет того, что она быстрее нагревается в травильном р-ре. Травление пленки на полях можно также производить катодно в электролите, пассивирующем поверхность Ag-пленки, с помощью пульсирующего тока 12 *в*, либо анодно в цианистом электролите. По окончании растворения пленки на полях растворяют Cu-матрицу в электролите, в котором Cu растворяется легче, чем Ag, и получают Ag-сетку необходимой толщины с отверстиями нужных размеров. В. Жогина

47486 П. **Метод получения и изготовления свинцовых анодов для ванн свинцевания поршней двигателей внутреннего сгорания.** Гофман (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleianoden für galvanische Bäder zur Verbleiung von Leichtmetallkolben für Verbrennungs-Kraftmaschinen. Hoffmann Walter). Пат. ГДР 9978, 14.06.55

Патентуется изготовление Pb-анодов для свинцевания поршней двигателей внутреннего сгорания. Токоподвод и анодные держатели из Cu или латуни вварываются непосредственно в аноды. Основой при этом служит легкая металлич. изложница, которая образует соответствующую пластинчатую форму анодов. Изложница снабжена отверстиями, куда вставляются спец. ручки из чугуна. Это дает возможность переплавлять остатки анодов и по мере надобности завешивать новые, что значительно увеличивает степень использования ванны. Кроме того, улучшается равномерность распределения тока на аноде, так как токоподвод заплавлен в пластину. Жесткость всей системы обеспечивает верхняя укрепляющая планка. С. Фиргер

47487 П. **Соединение платинового анода с проводником тока из тантала.** Левенштейн (Verbinden einer Platinanode mit einer Stromzuführung aus Tantal. Löwenstein Leo). Пат. ФРГ 952798, 10.10.57

На определенный участок Ta-проволоки наносят гальванич. путем слой другого металла (Cu). Необходимым условием при нанесении гальванич. покрытия является отсутствие выделения H_2, так как Ta становится ломким. После этого с помощью мягкого или твердого припоя (х. ч. Sn) Pt-анод припаивают к Ta-проволоке. М. Мельникова

47488 П. **Добавка для увеличения скорости седиментации твердых частиц в воде или водных растворах электролитов.** Ило (Sammler zur Erhöhung der Absetzgeschwindigkeit von festen Teilchen in Wasser oder wäßrigen Elektrolytlösungen. Hulot Georges) [Sté d'Études Chimiques pour l'industrie et l'agriculture]. Пат. ФРГ 933863, 6.10.55

Коагулянт (К) представляет собой определенным образом обработанную мелкую мучную пыль, которая по своим свойствам становится сходной с латексом. К имеет высокую степень вязкости, при этом он дает большую скорость осаждения по сравнению с известными К и может применяться при низких значениях pH. Подробно описаны методы приготовления К для ряда конкретных примеров. Так, напр., для осаждения глины из р-ров NaCl и KCl К готовится следующим образом: 500 *г* мелкой мучной пыли растворяется в 50 *л* дистил. H_2O, полученный р-р смешивается с р-ром состава (в *л*): 0,2 н. р-р H_2BO_3 30; 0,2 н. р-р NaOH 4; 0,2 н. р-р KCl 30; и вся смесь кипятится в течение 1 мин. С. Фиргер

47489 П. **Получение металлического титана электролизом расплавов.** Умэда Йосихиса, Оикава Йосихико, Омия Тосимити, Масуда Кэйдзи [Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 1302, 25.2.56

Перед началом электролиза в электролизер по трубке подается аргон и орновременно с этим загружают смесь состава (в %): $CaCl_2$ 65, NaCl 35. Все это подогревают и плавят. Когда т-ра расплава достигнет 600°, включают постоянный ток и одновременно в электролизер вводят $TiCl_4$. Напряжение на ванне — 7,8 *в*; сила тока — 200 *а*. Металлич. Ti удаляют с катода, обрабатывают 10%-ной HCl, затем промывают водой и сушат под вакуумом. Из 1000 *см³* $TiCl_4$ получается 407 *г* губчатого металлич. Ti высокой чистоты светло-серого цвета. (ВТ = 90%). На аноде образуется хлор (газ), содержащий некоторое кол-во $TiCl_4$, могущий быть использованным как сырье для получения $TiCl_4$. В. Зломанов

См. также: Изучение MnO_2 46111. Произ-во деполяризатора 47368. Структура Zn- и Cd-покрытий 45753. Электропроводность криолит-глина-земных расплавов 46088. Влияние в-в, содержащих S^{2-} на никелирование 46099. Электролиз расплавов 46109—46111. Электроанализ Bi 46373. Определение: F- в Zn-электролитах 46419; *м*-нитробензойной к-ты 46468. Травление: Ge 45745; новый травитель 46109. Тяжелая вода 45852—45853. Анодные пленки на Ta 46104. Электроокисление: спиртов 46106; антрацена 46107. Устройства для измерения кривой поляризации 46538. Вяжущие для угольных электродов 48185

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

47490. **Новые данные о силикатах со слоистой структурой. Гофман** (Neue Ergebnisse über Silikate mit Schichtstruktur. Hofman Ulrich), Silikattechnik, 1957, 8, № 6, 224—230 (нем.; рез. англ., русск.)

Обзор. Рассматриваются структура и форма кристаллов слоистых алюмосиликатов, неправильности в расположении слоев, вхождение в их структуру обменных катионов, рассматривается также механизм разжижения керамич. масс. Библ. 33 назв. Ю. Шмидт

47491. **Математическая обработка многокомпонентных систем. Хит** (Mathematical treatment of multicomponent systems. Heath D. L.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 2, 50—53 (англ.)

Предложен метод, позволяющий определять посредством математич. ур-ния положение известных составов в многокомпонентных системах. Рассмотрено применение метода к 4- и 5-компонентным системам. Метод основан на использовании одного общего ур-ния, оценка констант которого облегчается применением единичных коэффициентов. Исследована система $Na_2O—Fe_2O_3—Al_2O_3—CaO$. В. Кушаковский

47492. **Исследование силикатов с помощью радиоизотопов. Петцольд** (Die Anwendung radioaktiver Isotope in der Silikatforschung. Petzold Armin), Silikattechnik, 1955, 6, № 8, 321—325 (нем.)

47493. **Изучение поведения окиси магния при приготовлении кальциевых силикатов или алюминатов. Санада, Миядзава** (Sanada Yoshiaki, Miyazawa Kiyoshi), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1955, 63, № 710, 329—331 (японск.; рез. англ.)

Изучены некоторые составы из системы $CaO—MgO—SiO_2$ и $CaO—MgO—Al_2O_3$, содержащие CaO и MgO в одном и том же молекулярном соотношении. Получены следующие результаты. 1. Установлено рентгеноструктурным и хим. анализами, что двойные и тройные соединения, содержащие MgO, образуются в системе $CaO—MgO—SiO_2$ ($CaO/MgO = 1$) при отношении $CaO/SiO_2 < 2$. Если $CaO/SiO_2 > 2$ эти соединения не образуются и MgO остается в свободной форме; при $CaO/SiO_2 = 1$ образуется $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$. 2. В системе $CaO—MgO—Al_2O_3$ ($CaO/MgO = 1$) двойные соединения $MgO—Al_2O_3$ образуются только при отношении $CaO/Al_2O_3 < 1{,}66$. Эти результаты отличаются от результатов Швите и Штрассена, пришедших к заключению, что соединения MgO и Al_2O_3 образуются только при $CaO/Al_2O_3 < 1$. В. Яновский

47494. **Полярографическое определение глинозема в динасе. Манески** (Determinazione polarografica dell'allumina nei refrattari di silice. Maneschi Sergio), Ceramica, 1958, 13, № 1, 51—54 (итал.)

Описана методика определения (О) малых содержаний Al_2O_3 в кварцитах и динасе (до 0,5%) при помощи регистрирующего полярографа Эвершед-Тинсли, модель V 722/17. Для О используют полярографич. ячейку с внутренним Hg-анодом. Навеску 0,5 *г* порошка кварцита или динаса (< 0,074 *мм*) обрабатывают в Pt-тигле $HClO_4$ и дважды конц. HF, удаляя SiF_4; остаток сплавляют с 1 *г* Na_2CO_3 + 0,5 *г* буры, переводят в р-р, добавляют красный метил и индикатор в виде натровой соли 5-сульфо-2-гидроксибензоазонафтола, после чего получают полярограмму р-ра. Для колич. О Al_2O_3 в образце необходимо предварительно построить градуировочные кривые (по р-рам с заданным содержанием Al_2O_3) в координатах: сила диффузионного тока — конц-ия Al_2O_3. Полярографич. О Al_2O_3 требует 4 часа времени, тогда как даже ускоренное О при помощи 8-оксихинолина 8 час.; в пределах содержания 0,100—0,550% Al_2O_3 точность методики составляет ± ± 1—3%. С. Глебов

47495. **Совершенствование методов гидротермического исследования. II. Методы подготовки смесей для изучения фазового равновесия «мокрым» и «сухим» способом. Рой** (Aids in hydrothermal experimentation: II. Methods of making mixtures for both «dry» and «wet» phase equilibrium studies. Roy Rustum), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 4, 145—146 (англ.)

Метод подготовки гомог. шихты для изучения диаграмм плавкости силикатных систем зависят от состава последних. Один из наиболее точных методов — совместное осаждение (выделение) геля, применим только для ограниченного числа 2-компонентных систем. Для удаления из геля кремнекислоты адсорбированных K или Na применяют прокаливание с уксуснокислым аммонием или электродиализ. Полученный электродиализом гель отличается высокой чистотой. Одним из вариантов совместного осаждения гидроокисей, применяемым для шихт, содержащих более двух ионов, гидроокиси которых нерастворимы в воде, является обработка солей в водн. р-ре гидратом окиси аммония (или щелочи) с последующим фильтрованием, промыванием и сушкой выделившихся гидроокисей. Другой метод — прокаливание азотнокислых солей при возможно более низкой т-ре. В ряде случаев нитраты могут быть заменены металлоорганич. соединениями, разлагающимися при более низких т-рах. Для подготовки шихт большинства сложных 3- и 4-компонентных силикатных, алюмосиликатных и других систем рекомендуется следующий метод: к спиртовому р-ру алюмосиликата прибавляют спиртовые р-ры солей других металлов. Р-р гидролизуется избытком воды, иногда с добавкой NH_4OH. При нагреве до 60° происходит гидролиз и выделение SiO_2. При всех описанных методах получаются аморфные окислы, обладающие хорошей реакционной способностью. Для смеси каждого состава должны быть определены оптимальные условия подготовки.

I часть см. Econ. Geol., 1952, 47, № 21, 717.

А. Полинковская

47496. **Электронномикроскопическое изучение продуктов разложения серпентина при обжиге. Масэ** (Mase Hanzo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 12, 1502—1504 (японск.)

47497. **Особенности превращения первоуральского и овручского кварцитов в обжиге. Кайнарский И. С., Дегтярева Э. В.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-та огнеупоров, 1956, № 1, 19—27

47498. **Исследование французских полевых шпатов. Цвеч** (Recherches relatives aux feldspaths français. Zwetsch A.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 36, 3—19, Discuss., 19 (франц.; рез. англ., нем.)

Предложен метод исследования полевых шпатов с помощью термич. микроскопа, который дает возможность получить характерные дилатометрич. кривые путем измерения микрофотографий, полученных аппаратом Лейка. На этих кривых выделяются 3 характерные зоны: «зона шлакования», «зона главной р-ции» и «зона собственно плавления». Точки, разделяющие эти зоны на кривой и называемые точками первого и второго поворота, могут быть определены с достаточной точностью. Метод позволяет производить абс. сравнение полевых шпатов, используемых в керамич. пром-сти. Произведено исследование 10 французских

полевых шпатов, представляющих промышленный интерес. Приводятся результаты хим., минералогич., петрографич. и дилатометрич. анализов. Изученные образцы представляют собой частично разрушенные породы, содержащие значительные кол-ва кварца, небольшие кол-ва анортита и ортоклаза или альбита. Наиболее важным в промышленном отношении является полевой шпат из Вальс Лабегюд.

Л. Афанасьева

47499. **Свойства доломитов Емецкого месторождения.** **Рыбников В. А.,** Огнеупоры, 1958, № 1, 13—19

Описаны доломиты (Д) Емецкого месторождения. Приведены визуальные наблюдения, свойства и хим. состав. 90% Д по хим. составу соответствуют требованиям МПТУ 2660-50. Отличительной особенностью Д является малый размер зерен (4—91 μ), что способствует быстрому помолу в шаровой мельнице.

И. Михайлова

47500. **Виды и характеристика искусственных минералов. 2.** Нода, Кикай-по кэнкю, Sci. Mach., 1957, 9, № 4, 485—488 (японск.)

См. также: Менделеев о хим. природе силикатов 45542

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

47501. **Десятилетие прогресса керамической промышленности.** Планье (A decade of progress for the ceramic industry. Planje Christian W.), Amer. Ceram. Sos. Bull., 1957, 36, № 12, 451—453 (англ.)

47502. **О значении степени чистоты сырьевых материалов в керамической промышленности.** **Лоренс** (Why purity in raw materials. Lawrence W. G.), Ceram. Ind., 1958, 70, № 1, 62 (англ.)

47503. **Зависимость между минералогическим составом и технологическими свойствами глин.** **Штегмюллер** (Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Stegmüller L.), Ziegelindustrie, 1956, 9, № 10, 369—371 (нем.)

Рассматриваются данные термич. анализа глин и возможность его применения для оценки их технологич. свойств. Приводится описание исследованных глин и минералов. Библ. 40 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 12506.

Е. Штейн

47504. **Классификационные исследования кирпичных глин.** **Цвеч** (Orientierende Untersuchungen an Ziegeltonen. Zwetsch A.), Ziegelinrustrie, 1956, 9, № 17, 608—612 (нем.)

В керамич. отделе лаборатории общества Вильруа-Бош (Саар, ФРГ) проведено классификационное исследование 8 кирпичных глин ФРГ. На основании хим. анализа, физ. испытаний, минералогич. анализа отдельных фракций, полученных на ситах, определений усадки в обжиге и дилатометрич. исследований при нагревании до 900° произведена группировка, на основе которой все глины отнесены к группе иллитовых; кроме иллита, они содержат также монтмориллонит. См. также РЖХим., 1958, 36922.

С. Глебов

47505. **О процессах, протекающих в керамических массах при нагревании.** **Цвеч** (Über die Vorgänge in keramischen Massen beim Anwärmen. Zwetsch A.), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 3, 71—77 (нем.)

См. РЖХим, 1956, 40315.

47506. **Роль воды и поверхностноактивных веществ в процессе пластического формования.** **Робинсон, Кейлен** (The role of water in extrusion and its modification by a surface — active chemical. Robinson G. C., Keilen J. J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 422—430 (англ.)

Изучено влияние кол-ва воды и поверхностноактивных добавок в процессе пластич. формования на свойства керамич. изделий и производительность процесса. В качестве исходного сырья использовали глинистый сланец (I), смесь комовой глины с полевым шпатом и песчаником (40 : 25 : 35) (II) и смесь каолина с комовой глиной, пирофиллитом и песчаником (40 : 10 : 25 : 25) (III); в качестве поверхностноактивного в-ва брали полифон-Т (лигносульфонат Na) в кол-ве 0—0,6%. Миним. кол-во воды, необходимое для пластич. течения изученных материалов, составило (в %, соответственно I, II, III): 21,7; 15,3; 21,8. Оптимальное кол-во воды при максим. производительности пресса и миним. расходе электроэнергии: 28,7; 23,5; 35,3. Прочность сырца с повышением содержания воды в массе падает; $\sigma_{изг}$ высушенного сырца также падает с увеличение кол-ва воды затворения. Так, для II с увеличением содержания воды с 15,3 до 25,7% $\sigma_{изг}$ падает с 36 до 17 *кг/см²*, для I — с 50 до 25 *кг/см²*. Объемная усадка растет с увеличением кол-ва воды по линейному закону. Мощность, необходимая для пластич. формования, с увеличением содержания воды до определенного уровня падает, а при дальнейшем увлажнении остается постоянной. Объемный вес сухих и обожженных образцов сильно зависит от кол-ва воды при малом ее содержании и незначительно изменяется при большом. Влияние добавки лигносульфоната Na благоприятно сказывается на формовочных свойствах пластичных масс; производительность пресса и $\sigma_{изг}$ высушенных и обожженных образцов, объемный вес и объемная усадка растут, прочность сырца и расход электроэнергии падает. Наиболее заметное изменение свойств наблюдается при введении 0,2—0,4% добавки: напр., добавка 0,2% увеличивает производительность пресса на 77%, а $\sigma_{изг}$ обожженных изделий на 63%; добавка 0,4% увеличивает $\sigma_{изг}$ сухих образцов вдвое.

В. Кушаковский

47507. **Предварительное количественное определение упругих и механических свойств составных материалов: армированных пластмасс, металлокерамики и огнеупорных керметов.** **Де-Флёри** (Encadrement numérique et prévisionnel des propriétés élastiques et mécaniques des matériaux mixtes: plastiques armés; métaux frittés et cerments réfractaires. De Fleury Raymond), Matér. et techn. engins-fusées et' aviat. T. 1. Paris, A. E. R. A., 1956, 505—508 (франц.)

В предыдущей работе (Rev. Aluminium, 1952, май) автор на примере металлокерамич. системы $Al — Al_2O_3$ количественно определил свойства материалов, состоящих из металлов и окислов; в этом примере материал (Al_2O_3) с высоким модулем упругости (*E*) заключен внутри металла с низким *E* (Al). Дальнейшая работа должна заключаться в колич. расчетном определении свойств сложных систем, у которых высокоогнеупорные составляющие с высоким *E* включены в относительно низкоплавкий металл (напр., системы $Cr_2O_3 — Cr$, $Al_2O_3 — Cr$) и систем, у которых, наоборот, металл или сплав заключены внутри огнеупора. Ввиду отсутствия данных о свойствах компонентов таких систем, автор ограничивается изложением ряда правил и расчетных ф-л для определения *E* и предела упругости серого чугуна, представляющего собой сложную систему, в которой один из компонентов (графит) является хрупким и находится в свободном состоянии. Решение проблемы оказалось относительно простым, поскольку графит благодаря своему сло-

истому строению может быть приравнен к пустотам. Приведен цифровой пример расчета свойств серого чугуна с перлитной и ферритной структурой.

В. Злочевский

47508. **Семь видов керамического волокна и их применение.** Уолуэрт (Ceramic fiber — seven forms and how to use them. Walworth C. B.), Mater. Design Engng, 1957, 46, № 5, 124—129 (англ.)

В отличие от стеклотканей, асбеста и изделий из минер. волокна керамич. волокно (КВ) из силикатов алюминия имеет высокую т-ру плавления (~ 1670°) и высокую т-ру службы (1280°). Для получения исходного материала — волокна, пригодного для изготовления различных изделий, через расплав SiO_2 с Al_2O_3, взятых в эквимольном соотношении, пропускают с большой скоростью воздух или пары воды. Добавление в расплав соды или буры способствует образованию коротких и тонких нитей длиной 6—8 *мм* и диам. 0,5—10 μ. Добавление ZrO_2 позволяет получить нити длиной 8—250 *мм* и диам. 2—80 μ. КВ может быть изготовлено в виде ваты, войлока, бумаги, блоков (кирпичей), текстиля (лент, канатов, тесьмы, изоляции для труб), различных фасонных изделий (труб, втулок, скоб, пластин и пр.). Эти изделия, как правило, обладают высокой термостойкостью, низкой теплопроводностью, огнеупорностью, низким уд. в.— 2,73 *г/см³*. Теплопроводность их повышается с повышением т-ры, и если при 220° составляет для всех видов изделий ~0,05 *ккал/м час град*, то при 1000° теплопроводность изделий в виде бумаги, кирпича и войлока составляет соответственно 0,15; 0,21; 0,36 *ккал/м час град*. Картон толщиной 3 *мм* обладает $\sigma_{раз}$ 70 *кг/см²*. Усадка такого картона после 24 час. службы при 840° 0.4%. Для увеличения механич. прочности в канаты, ленты, листы можно вмонтировать проволоку, напр. из нихрома. Различные виды КВ можно использовать в качестве высокоогнеупорных тепло- и электроизоляционных материалов, фильтров для газов, имеющих высокую т-ру, футеровок печей, прокладок и набивок, работающих при повышенных т-рах и давлениях, футеровок сосудов давления. В последнем случае футеровка толщиной 50 *мм* позволяет в сосуде из углеродистой стали толщиной 13 *мм* создавать давл. 21 *кг/см²* при 840°. В случае использования КВ в качестве прокладок последние должны быть пропитаны уплотняющими жидкостями, напр. силиконами.

В. Кушаковский

47509. **Диэлектрические свойства в области дециметровых волн некоторых видов глиняных масс в зависимости от содержания воды.** Дег, Хубер (Dielektrische Eigenschaften einiger Tonmassen im Dezimeterwellengebiet in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Deeg E., Huber O.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, 32, № 9, 261—272 (нем.)

47510. **Изучение поглощения ультразвуковых колебаний в керамике на основе $BaTiO_3$ в присутствии постоянного поля.** Хьютер, Ньюхаус (Ultrasonic attenuation studies in biasad $BaTiO_3$ ceramics. Hueter T. F., Neuhaus D. P.), J. Acoust. Soc. America, 1955, 27, № 2, 292—296 (англ.)

47511. **Керамические изоляторы в электротехнике.** Зойк (Keramische Isolierstoffe in der Elektrotechnik. Souck Wernen), Elektrotechen. Z., 1955, B7, № 10, 362—365 (нем.)

47512. **Полупроводники на основе окисной керамики. Исследование общего случая одной твердой фазы.** Сюше (Céramiques d'oxydes semi-conducteurs. Étude relative au cas général d'une phase solide unique. Suchet J.), Bull. Sos. franç. électriciens, 1955, 5, № 53, 274—294 (франц.)

47513. **Металлокерамические прокладки.** Пенса (I sinterizzati metallici quali quarnizioni di attrito. Pensa P.), Metallurgia ital., 1955, 47, Suppl. № 12, 17—21 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Сообщается о металлокерамич. прокладках с высоким и малоизменяющимся с т-рой коэф. трения, работающих при т-ре до 500°. Эти прокладки допускают уд. нагрузку до 10 *кг/см²* в сухой атмосфере и до 30 *кг/см²* в масле, а при использовании спец. пар даже до 70 *кг/см²*. Имея низкую твердость 50—60 H_B, прокладки хорошо работают в паре с чугуном и углеродистой сталью. К другим преимуществам металлокерамич. прокладок относятся высокая теплопроводность, износостойкость, возможность создания в прокладке каналов для удаления масла, отводящего тепло, и др. Прокладки прессуются и спекаются из металлич. и неметаллич. компонентов на основе Cu и на основе Fe. Типовой сплав на основе Cu имеет состав (в %): Cu 68, Sn 5,5, Pb 9,0, Fe 7,0, C 6,0 и Si 4,5, твердость H_B 50—60, уд. теплоемкость 0,35 и коэф. теплового расширения 0,00002. Типовой сплав на основе Fe состоит (в %): из Fe 62, Cu 16, графита 13,4, Si 0,6 и Pb 8. Прокладки изготовляются толщиной 0,3—4,5 *мм*. Описана технология изготовления прокладок и указано влияние состава композиции на ее физ.-мех. свойства. В США металлокерамич. прокладки на основе Cu используются в автомобильной и тракторной пром-сти. В Европе к промышленному изготовлению этих прокладок приступили лишь недавно (в Англии, Германии и Италии).

Н. А. М.

47514. **Соединение керамики с металлами.** Вильямс (Bonding ceramics to metals. Williams A. E.), Ceramics, 1957, 9, № 105, 20, 22—25 (англ.)

Соединения керамики с металлами должны обладать механич. прочностью и стойкостью против к-т, щелочей, влаги и т. п. В настоящее время в пром-сти с успехом применяются такие связки, как силикагель, Pliobond, Tygobond, Cycleweld и Araldite. Соединение металлов с керамикой можно осуществлять внахлестку, внахлестку со срезом кромок, с двойной накладкой для пластин и со срезыванием фаски для прутков. Для повышения механич. прочности соединяемые поверхности должны быть шероховатыми. Упомянутые выше связующие представляют собой р-ры термореактивных смол или резины. Соединение проводят при комнатной т-ре или немного повышенной (120—200°). Причем в последнем случае полимеризация протекает настолько быстро, что соединение достигает достаточной прочности за несколько минут. Указывается, что с помощью термореактивной связки были склеены большие изоляторы с металлом, и при испытании на растяжение разрушению подвергались не места склейки, а фарфор или металл.

В. Кушаковский

47515. **Определение пригодности глинистых пород для производства кирпича.** Барщевский Ф., Строит. материалы, 1957, № 11, 30—31

На основании многочисленных анализов автор указывает на то, что все глины, пригодные для изготовления кирпича, по своему содержанию глинистого в-ва, пыли и песка расположены в определенной области тройной диаграммы и отвечают глинистому модулю (отношению глинистого в-ва в % к суммарному содержанию песка и пыли в %) от 0,11 до 0,43. Пользуясь данными гранулометрич. состава сырья (процентное содержание песка, пыли и глинистого в-ва), автор рекомендует определять соотношение исходных компонентов расчетным путем по правилу креста. Приведен пример расчета шихты.

Д. Шапиро

47516. **Опытный завод цветного глазурованного кирпича.**— (Pilot plant production of glazed brick.—), Ceramic Age, 1957, 70, № 5, 20—21 (англ.)

Обожженный красный кирпич, изготовленный ме-

тодом сухого прессования с пористостью 10—12%, глазируется методом распыливания цветной глазурью (толщина глазурного покрытия 0,3—0,5 *мм*). Разработано > 60 тонов цветных глазурей. Политой обжиг осуществляется на вагонетках в электропечах при 1000°. Проектируется установка туннельной печи длиной в 84 *м* производительностью 10 тыс. штук в сутки глазурованного кирпича. С. Туманов

47517. **Сушка кирпича в камерной сушилке.** Хёфер (Das Ziegeltrocknen in einer Kammertrocknerei. Höfer E.), Ziegelindustrie, 1955, 8, № 21, 793—795 (нем.)

47518. **К теории «пирокаталитического метода» обжига кирпича. Будников П. П., Мчедлов-Петросян О. П.,** Стекло и керамика, 1957, № 8, 11—13

Критика «пирокаталитического метода» обжига кирпича, выдвинутого А. С. Фефером в 1955 г. Рекомендуется (на основании ряда теоретич. работ и практики китайских инженеров) для дальнейшей интенсификации процессов произ-ва кирпича вводить в шихту топливо и подавать воду в зону высоких т-р, используя интенсифицирующее действие водяных паров на р-ции, протекающие при обжиге кирпича. Л. Плотников

47519. **Производство черепицы и кирпича в Европе.**— (La production des tuiles et briques en Europe.—), Ind. céram., 1958, № 493, 1—10 (франц.)

47520. **Современное производство черепицы в Эльзасе.** Хек (Une tuilerie moderne en Alsace. Heck Léon), Ind. céram., 1957, № 492, 353—358 (франц.)

Описано произ-во красной черепицы. В качестве основных сырых материалов для приготовления черепицы служит высокопластичная глина в смеси с лессом. Смесь материалов ленточными транспортерами подается к бегунным смесителям, затем на плющильные вальцы, вращающиеся с разной скоростью и разрывающие массу. Системой транспортеров масса после вальцев распределяется в подвале, где она подвергается 6-недельному вылеживанию. Вылежанная масса ковшевым экскаватором и ленточными транспортерами подается в цех прессования, где она вторично пропускается через расплющивающие вальцы и вакуумную мялку, из которой она выходит в виде 8 жгутов, которые режутся на валюшки и доставляются к револьверным прессам. Сушка черепицы производится в туннельных и камерных сушилках в течение 24—36 час. Обжиг производится в кольцевой печи и печи зигзаг. Загрузка и выгрузка изделий из сушил и печи механизированы. Отмечается хорошая организация произ-ва и мероприятий по охране труда. С. Туманов

47521. **Совмещение сушки и обжига в кольцевой печи. Тищенко Ю., Ковтун К.,** Строит. материалы, 1957, № 11, 24—25

Описан опыт внедрения совмещенной сушки и обжига сырца с повышенной формовочной влажностью в кольцевой печи на Прилукском з-де, отличающийся от существующих тем, что процессы сушки и обжига протекают независимо друг от друга и могут регулироваться раздельно по кол-ву и т-ре теплоносителя. Печь снабжена 2 вентиляторами. Приведены разрез реконструированной печи и схема потоков теплоносителя. Д. Шапиро

47522. **Наблюдения за кольцевыми и зигзаг-печами.** Вандер (Überwachung von Ring- und Zickzack-Öfen. Wander Richard), Ziegelindustrie, 1957, 10, № 24, 787—791 (нем.)

Приведена освоенная на практике система наблюдений за обжигом в комбинированной кольцевой — зигзаг-печи, при помощи которой обеспечивается тщательный контроль работы печи по отдельным этапам, начиная с садки полуфабриката и кончая выгрузкой готовой продукции. Для осуществления контроля обжига по стадиям предлагается иметь в цеховой конторе план печи с подробным размещением ее отдельных элементов (камер, топливных трубочек, ходков, фуксов); разграфленный журнал наблюдений, в котором соответствующими обозначениями отмечаются 3 раза в сутки загрузка изделий, т-ра в различных стадиях обжига, состояние конусов и шиберов и выгрузка готовой продукции. Д. Шапиро

47523. **Технический прогресс огнеупорной промышленности в СССР и за рубежом за 1952—1957 гг. Каменичный М. С.,** Огнеупоры, 1958, № 1, 43—44

47524. **Обзор литературы о свойствах, расчетах и плавлении огнеупорных материалов, применяемых для изготовления блоков. 2. Сасаки,** Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1957, 65, № 737, C136—C141 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 2002.

47525. **Определение муллита в изделиях из огнеупорной глины. Е Фу-хань** (Yeh Fu-han), Цзиньшу сюэбао, Acta metallurg. sinica, 1956, 1, № 4, 401—405 (кит.)

47526. **Изучение термостойкости огнеупоров. Новый метод определения термостойкости огнеупоров с помощью горелки. Франсуа** (Étude sur le choc thermique des réfractaires. François Marcel), Chaleur et ind., 1956, 37, № 371, 143—158 (франц.)

Детально описана методика определения термостойкости (Т) шамотного кирпича при помощи одностороннего нагрева пламенем стандартной ацетиленовой горелки в течение 10 мин. с расходом газа 0,1 *л/сек*. Горелки (одна для торца или две для ложка) снабжают комплектом насадок, размеры которых обеспечивают охват нагреваемой поверхности. Размер и форма образцов должны быть одинаковыми так же, как и режим работы горелки, для контроля которого используют расходомер. Образцы высушивают в течение 1—3 суток при 100—110° и выдерживают на воздухе 24 часа. Нагреву подвергается торцевая или ложковая поверхность кирпича; в течение нагрева и еще 5 мин. после выключения газа ведут наблюдения за появлением трещин, возникающих на боковых поверхностях. Для облегчения наблюдения боковые поверхности покрывают тонким слоем порошка мела. При испытании возникают трещины, параллельные, перпендикулярные или расположенные под углом к поверхности нагрева; наиболее опасны параллельные трещины. Т кирпича определяют по условному индексу в зависимости от характера трещин и времени их появления, для чего время отсчитывают по секундомеру, а вид трещин отмечают на отпечатках боковых граней кирпича. Обработка полученных данных по определению Т 6 партий шамотного кирпича показала, что наблюдаются значительные колебания показателей Т по условному индексу. Однако испытание тех же 6 партий шамотного кирпича в боковых стенах котельной топки с пылеугольным отоплением на теплоцентрали Deux-Acren в течение 337 суток или 3405 рабочих час. обнаружило точное совпадение с индексами Т по методу горелки, но резкое несоответствие с данными определения Т по стандартному методу с водяным охлаждением образцов. А. Полинковская

47527. **Получение легковесного динаса из Аджаметского халцедона. Кутателадзе К. С., Джавахишвили Н. Г.,** Сакартвелос политекникури

институти. Шромеби, Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 6 (54), 124—136 (груз.; рез. русск.)

47528. Ковшевой кирпич и сталеразливочный припас. Раш (Pfannensteine und Gießgrubenmaterial. Rasch Rudolf), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 2, 43—47 (нем.)

Обзор литературы по вопросам устойчивости полукислых и шамотных изделий для разливки сталей против действия мартеновских шлаков. Библ. 40 назв. Предыдущее сообщение см. РЖМет, 1957, 13968.

С. Глебов

47529. Цементированные муллитовые и цирконовые огнеупоры для стекольной промышленности. Нофт, Смит, Томас, Питман (Bonded mullite and zircon refractories for the glass industry. Knauft R. W., Smith K. W., Thomas E. A., Pittman W. C.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 11, 412—415 (англ.)

Сообщается об успешном опыте применения цементированных стекловидной фазой муллитовых и цирконовых огнеупоров для выкладки боковых стен стекловаренной печи, соприкасающихся со стекломассой, а также пода печи, верхнего ее строения и фидера. Муллитовые огнеупоры, содержащие 70—93% муллита, обладают большим сопротивлением нагрузке при высоких т-рах, повышенной термостойкостью и сопротивлением разъеданию жидкими расплавами. Цементирующая стекловидная фаза муллитовых огнеупоров может резко ухудшать ценные их свойства, растворяясь под действием щел. окислов расплава. Содержание ее в муллитовом огнеупоре не должно превышать 15% и в среднем должно составлять 9%. Муллитовые огнеупоры успешно применяются для кладки верхних рядов регенераторов и горелок печей, так как они обладают низкой теплопроводностью и нечувствительны к восстановительной и окислительной атмосферам. Цирконовый огнеупор обладает хорошей устойчивостью к кислым стеклам, напр. опаловым и боросиликатным, и плохой — к основным стеклам, таким как флинт, натриево-известковые и другие стекла. Присутствие Al_2O_3 в кремнеземистом расплаве сильно разрушает цирконовый огнеупор из-за образования эвтектики (в %): SiO_2 70, $ZrSiO_4$ 15 и Al_2O_3 15 (т. пл. 1625°). Цирконовый огнеупор очень стоек к действию шихтной пыли и парообразным компонентам, улетучивающимся из расплава; он успешно применяется в верхнем строении печи, а также в качестве донных брусьев. В печах для варки тугоплавких химически стойких стекол и стекловолокна широко используют литой плотный цирконовый огнеупор с пористостью 1—2% и плотностью 4,33 *г/см³*.

А. Бережной

47530. Пористая керамика. Лакс (Porous ceramics. Luks Daniel W.), Ceramic Age, 1957, 70, № 3, 32—35 (англ.)

Описаны свойства и применение пористых изделий (И) из Al_2O_3, муллита, кордиерита и кремнезёма. Огнеупорность И из кордиерита 1400°, из остальных материалов 1600°. Пористость И 24—50%. Из кордиерита можно изготовить И с пористостью 70%, причем 23% от общего объема пор будут составлять поры величиной 0,03 *мм* и больше. Низкий коэф. линейного расширения кордиерита ($3 \cdot 10^{-6}$ в интервале т-р 25—700°) обуславливает отличную термостойкость И из этого материала. Механич. прочность пористых И низкая и напр., предел прочности при изгибе составляет 49 *кг/см²* и 240 *кг/см²*, для И из кордиерита с пористостью соответственно 70,3 и 23,6; 250 *кг/см²* для И из муллита с пористостью 23,3%; 3000 *кг/см²* для И из Al_2O_3 с пористостью 26,8%; 105 и 200 *кг/см²* для И из кремнезема с пористостью соответственно 31,4 и 53,7%. Из пористой глиноземистой керамики, покрытой активированной платиной, изготовляют фильтры для обезвреживания ядовитых и вредных газов, напр. нефтеперерабатывающей пром-сти. Большое применение изделия из Al_2O_3 и кордиерита находят в радиотехнич. пром-сти. Изделия из кордиерита обладают тем преимуществом, что их можно обрабатывать после обжига. Пористые И из муллита используются в качестве футеровок печей и литейных форм тиглей, термопарных наконечников и других деталей, работающих в тяжелых условиях. Пористые И из кремнезема используются как адсорбенты влаги, газов и паров различных летучих в-в. Указано, что пористые И из упомянутых материалов могут быть металлизированы и соединены с металлами. Наиболее подходящими для этой цели являются Fe-Ni-Co-сплавы.

В. Кушаковский

47531. Монтаж тоннельной печи из сборного жароупорного железобетона. Кузнецов Г. Ф., Леташ М. М., Милованов А. Ф., Серебренников С. С., Новая техн. и передов. опыт в стр-ве, 1958, № 1, 6—10

47532. О присутствии двухкальциевого силиката в рассыпавшихся пробах наварки подины мартеновской печи. Долкарт Ф. З., Кузьмина Л. А., Огнеупоры, 1958, № 1, 41—42

47533. Завод, производящий огнеупоры Erecos.— (Empresa de refractarios Colombo-Suiza S. A. Erecos.—), Ingeniería quím., 1957, 6, № 3, 111—120 (исп.)

47534. Новый материал для керамических резцов (оксидкарбидная керамика). Агте (Eine neue Schneidkeramik (Oxyd-Karbid-Keramik). Agte C.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 10, 446—448 (нем.)

В отличие от известных способов получения из корунда керамич. резцов мономинерального состава типа термокорунда, микролита и резцов с добавкой 2—10% порошка металлич. Mo описан новый способ получения резцов из массы, содержащей 60% технич. Al_2O_3 + 40% двойного карбида WC-Mo_2C. Тонкомолотую смесь Al_2O_3 (> 98,2%), W и Mo прессуют на гидравлич. прессе под давл. 500 *кг/см²*. Спекание с целью получения наиболее плотных изделий производят в трубчатой угольной печи сопротивления при 1870 ± 20°. Свойства готовых оксикарбидных резцов: твердость R^A 93, об. в. 5,35 *г/см³*, $\sigma_{из}$ 40—45 *кг/мм²*. Резцы изготовляются на з-де Immelborn, ГДР; их стойкость по проведенным опытам в 2,5 раза выше, чем у термокорунда.

А. Новиков

47535. Эффективная разгрузка и распределение сыпучего материала.— (Efficient unloading and distribution of bulk material.—), Ceramic Age, 1957, 70, № 5, 19 (англ.)

Описывается устройство для разгрузки и распределения по складам сыпучего материала (СМ) на з-де Робинзона (Иллинойс, США). С помощью механич. лопаты и спец. тележки СМ сбрасывается в приямок, из которого вертикальным ковшевым элеватором СМ передается в горизонтально расположенный по внешней стене склада на уровне потолка шнековый транспортер. От горизонтального транспортера через стену проходят наклонные течки в закрома склада. Когда в закромах образуются высокие кучи СМ, особым скребковым дисковым транспортером эти кучи разравниваются по закрому. Устройство обслуживает один человек.

С. Туманов

47536. Дробление керамических материалов. Шаррен (Du broyage des matières premières céramiques. Charrin V.), Ind. céram., 1957, № 492, 359—361 (франц.)

Указывается на преимущественное значение в керамич. пром-сти шаровых мельниц. Особое внимание

уделяется применению кремневых или фарфоровых корундовых шаров. С. Туманов

47537. **Приготовление керамических масс.**— (Controlled body preparation.—), Ceramic Age, 1957, 70, № 5, 16—18 (англ.)

Описаны 2 системы полу- и полностью автоматич. приготовления цветных черепичных масс. С. Туманов

47538 К. Керамика. **Августиник А. И.** М., Промстройиздат, 1957, 484 стр., илл., 23 р. 35 к.

47539 Д. **Исследование тепловых процессов при обжиге шамотных огнеупоров для производства стекла.** Блох С. А. Автореф. дис. канд. техн. н., Белорусск. политехн. ин-т, Минск, 1957

47540 П. **Способ декорирования керамических, в частности фарфоровых, изделий надглазурными красками.** Вольраб, Финк, Мундель (Verfahren zum Dekorieren von keramischen Erzeugnissen, insbesondere von Porzellangegenständen, mit Aufglasurfarben. Wohlrab Erich, Fink Heinrich, Mundel Alfred) [Porzellanfabrik Lorenz Hutschenreuther A.-G. und Rosenthal-Porzellan A.-G.]. Пат. ФРГ 1006778, 10.10.57

Способ состоит в нанесении краски без связующего на скипидаре на изделие, последующем снятии щеткой или тряпкой рыхло сидящей краски с участков, где она не должна быть, и повторном нанесении другого слоя краски, который также частично может быть снят для наложения третьего слоя. В краску может быть добавлена легкоплавкая фарфоровая масса и затем окрашенные места можно покрыть легкоплавкой прозрачной глазурью. Перед транспортировкой изделий в печь для обжига декорированную поверхность можно покрывать связующим. Этот способ декорирования позволяет получать тонкие переходы красок, не достигаемые другими способами. С. Туманов

47541 П. **Метод и устройство для вакуумирования литейного шликера.** Ханке (Verfahren und Vorrichtung zum Entlüften von Gießmasst. Hanke Horst) [Heinrich Zeidler K. G. Maschinenfabrik]. Пат. ФРГ 967206, 24.10.57

Способ вакуумирования литейного шликера заключается в следующем: из мешалки по трубопроводу шликер нагнетается мембранным насосом через трубу под давл. ~ 10 *ати* в вакуум-камеру, откуда воздух отсасывается вакуум-насосом. Вакуумированный шликер самотеком по трубе попадает в мешалку, откуда насосом по трубам подается к местам потребления. Г. Масленникова

47542 П. **Способ приготовления фарфоровых материалов.** Линднер (Verfahren zur Herstellung von Porzellankörpern. Lindner Hans Joachim) [Lindner G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1003641, 31.10.57

На фарфоровых з-дах часто возникает потребность соединения до обжига деталей изделия, изготовленных разными методами формования (вытачиванием, прессованием, литьем). Обычно эта «склейка» делается с помощью разжиженной фарфоровой массы, но в зависимости от разницы усадок деталей в обжиге часто имеет место образование трещин и деформаций на изделиях. Рекомендуется соединение деталей производить следующим образом. Сырые детали кладутся в гипсовую форму и заливаются фарфоровым шликером таким образом, что детали перед обжигом оказываются прочно соединенными и пропитка их шликером выравнивает величины их усадок. С. Туманов

47543 П. **Способ предохранения изделий от окисления в процессе обжига** (Procédé de protection des pièces oxydables pendant leur cuisson) [Société des fours industriels et métallurgiques «S. O. F. I. M.»]. Франц. пат. 1110526, 14.02.56

Для предохранения углеродистых или графитовых изделий от окисления в обжиге их помещают обычно в капсели (К), в коксовой или древесноугольной засыпке, что создает значительные неудобства в произ-ве. Предлагается осуществлять обжиг таких изделий в К из пористого материала сборной конструкции, отличающихся наличием в боковых стенках и на днище полостей, заполняемых коксом или древесным углем и закрываемых пробками или крышками. Обжигаемые изделия, установленные внутри К и закрытые огнеупорной крышкой, не имеют непосредственно контакта с засыпкой. Однако воздух, содержащийся внутри К, и газообразные продукты сгорания, проникая через поры стенок К, образуют с засыпкой CO и изделия оказываются защищенными от окисления. В. Злочевский

47544 П. **Пористые изделия из бурого корунда** (Pièces poreuses en corindon brun) [Les Abrasifs du Sud-Ouest]. Франц. пат. 1128757, 10.01.57

Предлагается способ изготовления пористых изделий из бурого корунда (К), полученного путем электроплавки боксита. Зерновой состав порошка К выбирают в зависимости от требуемой пористости; для получения большой пористости и сильно развитой поверхности применяют тонкие порошки. Порошки К смешивают с небольшим кол-вом временной связки (водн. р-ры декстрина, сахара, резины); чем крупнее зерна К, тем больше должна быть конц-ия р-ра. Напр., для порошков № 300 (средний диам. 32 μ) и мельче вводят 200 *г* связующего в-ва на 1 *л*; для №№ 180—300 — 300 *г* на 1 *л*; для № 60—400 *г* на 1 *л*. Изделия прессуют при небольшом давлении (200 *кг/см*²). После сушки при т-ре ~ 300° изделия обжигают при < 1500°. Свойства изделий: пористость 50—60% (почти все поры открытые), об. в. 1,9—2,0 *г/см*³, $\sigma_{сж}$ 600—1200, $\sigma_{разр}$ 40—100 *кг/см*², огнеупорность > 1800°, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см*² 1400—1450°, хорошая термостойкость, низкая теплопроводность. Изделия можно использовать в качестве огнеупорной теплоизоляции, в качестве термостойких носителей для катализаторов. В. Злочевский

47545 П. **Способ изготовления абразивных кругов из карбида кремния.** Скупинский, Янец, Идзикевич, Матрась (Sposób wytwarzania ściernic z węglika krzemu i ściernica, wytworzona tym sposobem. Skupiński Stefan, Janiec Marian, Idzikięwicz Zbigniew, Matraś Kazimierz) [Instytut Metaloznawstwa i Aparatury Naukowo-Laboratoryjnej]. Польск. пат. 38086, 20.01.56

Обычные абразивные круги (АК) из SiC изготовляются из зерна одного размера на спекшейся керамич. связке, причем в зависимости от твердости и пористости их об. вес колеблется в пределах 1,6—2,6 *г/см*³. Такие круги не обеспечивают гладкого шлифования, напр. шариков для шариковых подшипников, и не допускают значительного нажима при шлифовании. Предлагаемый способ изготовления АК отличается от обычного следующими особенностями: а) кол-во зерен SiC в массе АК находится в пределах 50—80%, для чего используют зерна SiC не одного, а нескольких размеров для соответствующего уплотнения массы; б) связка во время обжига не спекается, а полностью (или частично) сплавляется; в) во время обжига происходит частичная графитизация SiC, для чего в массу добавляются минерализаторы, напр., MnO_2 в кол-ве 0,5—15% от веса сухой массы; г) поверхность

АК перед обжигом покрывается глазурью с т-рой размягчения ниже т-ры обжига. АК, полученные по описанному способу, имеют об. в. 2,4—2,8 *г/см³* и лишены указанных выше недостатков. С. Глебов

47546 П. Изготовление абразивных кругов. Сэко, Киёси, Сугиура, Рюити. Японск. пат. 4094, 31.05.56

Способ изготовления абразивных кругов (АК) из наждака и керамич. связки (65 : 35), отличающийся тем, что сухие порошки замешивают на водн. р-ре декстрина (5 ч. декстрина + 2,5 ч. воды). Полученную массу затрамбовывают в металлич. форму до получения сырца с об. в. 2,8 *г/см³*; затем полученный сырец вновь дробят на зерна размером 8—10 *мм*, насыпают в другую форму и вторично трамбуют до получения сырца с об. в. 2,8 *г/см³*. Сырые АК обжигают при 1300—1400° и получают изделия с однородной и монолитной структурой. М. Гусев

47547 П. Материал для сухого шлифования во вращающихся барабанах. Сэкинэ [Ивасаки цусинки кабусики кайся]. Японск. пат. 4293, 6.06.56

Хорошо просушенные древесные опилки, кусочки фетра, войлока или кожи, размерами 25—0,6 *мм*, смешивают с предварительно приготовленной смесью, состоящей из какого-либо полировального материала (I), с размером частиц 1,3—8 μ, и связующего материала (II). Смесь прессуют под вакуумом и просушивают. При изготовлении материала для полировки металлов, для предохранения металла от коррозии в качестве II используют смесь натурального каучука или латекса с каким-либо р-рителем (типа нефти) из расчета 100 *г* натурального каучука на 500 *г* нефти. Для полирования железных предметов берут смесь крупных опилок павловнии с порошком Fe_2O_3 (2 : 1); для полирования Cu — смесь крупных опилок павловнии с CaO, содержащей также MgO (3 : 1), для полирования твердой резины — смесь из крупных опилок павловнии с порошком SiO_2 (3 : 1). М. Гусев

См. также: Изучение глин и каолинов Египта 46299. Термич. р-ции и фазовые изменения каолина 46300. Силикоз в керамич. пром-сти 47280. Твердые р-ры в титанате Ba 45807

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

47548. Некоторые соображения о строении стекла. Уэйл (Some thoughts on the constitution of glass. Weyl W. A.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1957, 4, № 3, 121—139 (англ.); Glastechn. Ber., 1957, 30, № 7, 269—282 (нем.; рез. англ., франц.)

Автор развивает теорию «экранирования», под которым понимается степень заполнения пространства вокруг положительных ионов (И) отрицательными зарядами анионов (А). Измерение экранирования влияет на силу взаимодействия И и их поляризуемость. Строение стекла и влияние хим. состава на его свойства не могут быть поняты без учета поляризуемости А (и легко поляризующихся катионов). Образование стекла не связано непосредственно с энергетич. состоянием и природой сил связей, а определяется кинетич. соображениями. Необходимо, чтобы энергия активации образования зародышей и кристаллизации была велика по сравнению с термич. энергией при т-ре плавления. Поляризуемость И существенно влияет на возможность получения стекла. В чистых B_2O_3 или SiO_2 поляризуемость кислородных мостиков низка и эти кислороды не способны в достаточной степени экранировать вводимые катионы 2-валентных металлов. При добавлении поляризуемых И O^{2-} увеличивается экранирование металлов и явление несмешиваемости пропадает. Щелочно-силикатные стекла содержат слабо поляризуемые И (Si — O — Si) и легко поляризуемые (Si — O — R). На ряде примеров можно показать, что проникновение протонов в твердое тело идет тем быстрее, чем выше поляризуемость его А. В ряду $R_2O \cdot 2SiO_2$ устойчивость стекол к помутнению под действием влаги увеличивается от Cs к Li, что связано с увеличением связанности А с повышением силы поля щел. И. С уменьшением конц-ии щел. окисла кол-во поляризуемых И O^{2-} уменьшается, что также повышает устойчивость. При введении CaO И Ca^{2+} связывает больше И O^{2-}, чем вносит, превращая их в А, связанные с тремя катионами (Na^+, Ca^{2+} и Si^{4+}). Это уменьшает поляризуемость И кислорода и повышает устойчивость. Представление о поляризуемости И объясняет многие свойства стекла. Большой интерес представляет также изучение энтропии смешения. Ю. Шмидт

47549. О строении силикатных стекол. Бартенев Г. М., Стекло. Информ. бюл. ВНИИС, 1957, № 3 (97), 11—16

Излагаются современные взгляды и гипотезы на строение стекла. Основной причиной стеклования является потеря подвижности кинетич. единицами, молекулами или их частями: при уменьшении т-ры — за счет уменьшения кинетич. энергии, при увеличении давления — за счет возрастания межмолекулярного взаимодействия и за счет изменения в обоих случаях структуры в сторону более плотной упаковки частиц. Данные по низкотемпературной теплоемкости, диэлектрич. потерям и механич. свойствам приводят к выводу об аналогии в строении полимеров и силикатных стекол. Наличие эластических свойств силикатных стекол выше т-ры стеклования приводит к заключению, что последние представляют собой разветвленные сеточные полимеры с гибкими цепями. Библ. 30 назв. Из резюме автора

47550. Атомистическое толкование влияния состава на вязкость стекла. II. Марбо, Уэйл (Atomistic interpretation of the effect of the composition on the viscosity of glass. II. Marboe Evelyn C., Weyl W. A.), J. Soc. Glass Technol., 1955, 39, № 186, 16T—36T (англ.)

Сообщение I см. РЖХим, 1956, 55200.

47551. Наличие свинца с высокой валетностью в свинцовых стеклах. I. Имото, Хирао (Imoto Fumio, Hirao Kazushige), Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 743, 297—301 (японск.; рез. англ.)

Стекла (С), содержащие большой процент PbO, показывают окислительный эффект при растворении их в р-рах к-т. Окислительная способность (ОС) была точно измерена с помощью измененного тиосульфатного метода для С, содержащих различное кол-во PbO. Величина ОС PbO_2 составляла от 0,6 до 0,01% для С в системе $PbO — SiO_2 — B_2O_3$, содержащих 90,87 или 84% PbO. В С, содержащих < 80% PbO, окислительной способности не замечалось. Поскольку величина ОС зависит от условий, при которых происходит варка С, то эта величина определялась при колич. изменениях этих условий. Установлено, что ОС высокосвинцовых С проявляется за счет высшей валентности иона свинца, вводимого в виде Pb_3O_4 в состав шихты. Результаты экспериментов по переплавке С в атмосфере O_2 показывают, что кол-во PbO_2 приближается к состоянию равновесия и часть PbO_2 остается стабильной в стекле. Резюме авторов

47552. Измерение коэффициентов диффузии кремнезема в расплавах стекол системы $Na_2O — SiO_2$. Борисов А. Ф., Дертев Н. К., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 21—27

Излагается новая методика определения коэф. диффузии (*D*) окислов в силикатных расплавах. Приведены чертежи и графики. Дана математич. обработка полученных данных. В разбираемом случае процесс диффузии подчиняется только ур-нию, учитывающему изменение *D* от конц-ии. Получена линейная зависимость между величиной $\lg D$ кремнезема и обратной абс. т-рой и на основе этой зависимости определена энергия активации. Установлена также зависимость между *D*, *T* и вязкостью стекла (*T* — абс. т-ра).

И. Михайлова

47553. **Увлажнение шихты в загрузочном кармане стекловаренной печи. Орлов А. Н.,** Стекло и керамика, 1957, № 12, 21

На Тираспольском стекольном з-де, в целях предотвращения пыления шихты (Ш) после предварительного увлажнения до 4—5%, внедрено вторичное увлажнение Ш в момент загрузки ее в карман стекловаренной печи. Над загрузочным карманом установлены одна или несколько форсунок, распыляющих воду посредством сжатого воздуха или пара. В результате уменьшились пыление Ш и износ верхнего строения печи и улучшился в целом процесс стекловарения.

И. Михайлова

47554. К вопросу о **влиянии добавок окиси натрия и фтора на вязкость высокоглиноземистых малощелочных и бесщелочных стекол. Охотин М. В., Андрюхина Т. Д.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1957, вып. 38, 42—46

В качестве исходного стекла (С) для опытов было взято С № 13, в составе которого содержание Na_2O варьировалось от 0 до 5% (за счет SiO_2, Al_2O_3 или CaO), а содержание F — от 0 до 4% (сверх 100%). С варились из чистых реактивов в кварцевых тиглях при 1480°. Определялась вязкость в интервале т-р размягчения и отжига по методу закручивания стержня, а для некоторых С в области высоких т-р на вискозиметре с двумя коаксиальными цилиндрами. В интервале т-р размягчения и отжига наибольшее снижение вязкости вызывает введение Na_2O за счет Al_2O_3; в области же высоких т-р — за счет SiO_2. В обоих случаях введение 3% Na_2O снижает т-ру при постоянной вязкости на 30—40°. Введение в бесщел. или малощел. С 2% F снижает т-ру при постоянной вязкости на 35—40°, введение 4% F — на 75—80°.

Ю. Шмидт

47555. **Свойства стеклообразного сульфида мышьяка. Глейз, Блэкберн, Осмалов, Хаббард, Блэк** (Properties of arsenic sulfide glass. Glaze Francis W., Blackburn Douglas H., Osmalov Jerome S., Hubbard Donald, Black Mason H.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 59, № 2, 83—92 (англ.)

Мышьяк и сера смешиваются в стехиометрич. соотношении (избыток 0,25% S) и нагреваются в атмосфере N; затем образовавшийся As_2S_3 (I) перегоняется при т-ре $\sim 735°$ в другой сосуд, где перемешивается для гомогенизации, после чего I отливается в форму, которая покрывается стеклом и переносится в печь для отжига (185°), I мало гигроскопичен, в водн. р-рах при pH 2—6 наблюдается набухание, при pH > 8 — быстрое разрушение. С H_2SO_4 I реагирует только при наличии окисляющих ионов Fe^{3+}, он устойчив по отношению к HF при комнатной т-ре, но частично разрушается при 80°. Коэф. линейного расширения I между 50 и 175° равен $23{,}7 \cdot 10^{-6}$ на 1°, модуль Юнга 162 *кбар* при 20°, прочность на разрыв отожженных образцов 147 *кг/см²*, закаленных от 250° 464 *кг/см²*, твердость по Кнуру 120 (для обычного оконного стекла 520). I обладает прозрачностью до $\sim 70\%$ в ИК-области до 12—13 μ, показатель преломления в этой области $\sim 2{,}4$, что вызывает большие потери на отражение.

Ю. Шмидт

47556. **К вопросу определения микротвердости и микрохрупкости стекол. Семенов И. Н.,** Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 24, 247—253

Уточнялась методика определения микротвердости (МТ) и микрохрупкости (МХ) стекол. Описан метод подготовки образцов и проведения испытаний на приборе ПМТ-3. Шлифовка тщательно отожженных пластинок заканчивалась абразивом М-20; полировка велась до отсутствия при просмотре в микроскопе каверн и волосных царапин. Перед определением образцы дополнительно полировались вручную отмученным полиритом. Наносилось по 30 отпечатков при нагрузках 20, 30, 50, 70, 100, 150 и 200 *г*. Все отпечатки осматривались и фиксировалось наличие трещин и сколов. Были исследованы сталь Ц-10, агат, кристаллич. и стеклообразный кварц, поваренная соль, стекла ВВС, бесщел. стекло типа шпинели, алюмофосфатное и малощел. № 13-в. Для всех стекол, кристаллич. и стеклообразного кварца и агата МТ при увеличении нагрузки снижается. Зависимость не является прямолинейной вследствие наличия поверхностного слоя другого хим. состава, трещин или сколов. Из стекол наибольшей МТ и наименьшей МХ обладает бесщел. типа шпинели, за ним идет малощел. № 13-в.

Ю. Шмидт

47557. **Об устойчивости промышленных стекол к воздействию гамма-лучей. Бреховских С. М.,** Стекло и керамика, 1958, № 1, 10—14

Исследовалась устойчивость 18 промышленных стекол (С), выпускаемых з-дами строительного С, к воздействию γ-радиации. Шлифованные и полированные образцы С толщиной 5—5,2 *мм* подвергались облучению γ-лучами от источника Co^{60}. Каждый сорт стекла облучался дозами γ-лучей 10^2; $5 \cdot 10^2$; 10^3; $5 \cdot 10^3$; 10^4; $5 \cdot 10^4$; 10^5; $2 \cdot 10^5$; $5 \cdot 10^5$; 10^6 *рентген*. Светопропускание С до и после облучения определялось фотоэлементом; кривые спектрального поглощения получены на кварцевом спектрофотометре С Ф-4. Цветовые характеристики С определены при помощи трехцветного колориметра. Установлено, что цветные С, окрашенные Се и CdS, CoO, CuO, S и $K_2Cr_2O_7$, при всех указанных выше дозах облучения практически не изменяют своих цветовых характеристик; остальные исследованные С под действием γ-лучей потемнели. Приведены кривые спектрального поглощения исследованных С. Кроме изменения окраски С в результате облучения γ-лучами, изучение спектров пропускания С до и после облучения может стать новым эффективным методом исследования структуры стекла.

И. Михайлова

47558. **Некоторые свойства технических стекол. I, II. Деймель** (Einige Eigenschaften technischer Gläser. I, II. Deimel Carl), Lichtwerbung, 1957, № 12, 282—284; № 15-16, 379—385 (нем.)

Приведены составы некоторых технич. стекол и их отдельные свойства (коэф. расширения, т-ра размягчения и трансформации и др.). Кальциево-натриевые стекла характеризуются содержанием щел.-зем. окислов в пределах 6—13%, щелочей 5 - 22%, при этом коэф. расширения колеблется от 110 до $80 \cdot 10^{-7}$, т-ра трансформации 450—550°, т. размягч. 650—700°, $T_{K_{100}}$ 170—220°. Указанные стекла применяются для газосветных трубок и различной аппаратуры. Свинцовые стекла, содержащие 20—30% PbO, имеют коэф. расширения $90—95 \cdot 10^{-7}$, т-ру трансформации 400—500°, т. размягч. ниже 600°, $T_{K_{100}}$ 200—300°, они применяются в электроламповом произ-ве. Боросиликатные стекла с содержанием B_2O_3 8—25% имеют коэф. расширения $33—47 \cdot 10^{-7}$, т-ру трансформации 500—600°, т. размягч. 700—800°, $T_{K_{100}}$ 300—255°; они применяются для ламп высокого давления, для спаи-

вания с молибденом, вольфрамом и различными сплавами, для хим. посуды и аппаратуры. Малощелочные кальций-алюмосиликатные стекла, содержащие Al_2O_3 20—24%, щел.-зем. окислов 13—18%, имеют коэф. расширения $33—40 \cdot 10^{-7}$, т-ру трансформации 700°, т. размягч. 800—900°, $T_{k_{100}}$ 580, применяются для ртутно-вакуумных ламп и для высокоогнеупорных изделий. Стекло Викор (96% SiO_2, 4% B_2O_3) имеет коэф. расширения $8 \cdot 10^{-7}$, т-ру трансформации 920°, $T_{k_{100}}$ — 500°; оно заменяет кварцевое стекло. Упоминается об особенностях боратных и фосфатных технич. стекол. В. Ришина

47559. Электроплавка стекла. Исино, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 1, 30—35 (японск.)

Изложены принципы и методы электроплавки стекла. Перечислены некоторые типы применяемых для плавки стекла электропечей, дана их характеристика и температурный режим работы. Приведены схемы оборудования печей и графики распределения в них т-р. М. Гусев

47560. Полное разделение газового пространства печей с протоком. Орлов А. Н., Стекло и керамика, 1958, № 1, 27—28

Освещается опыт Бакинского стекольного з-да по реконструкции (Р) стекловаренных печей (П) с протоком, варочной площадью 35 и 30 *м*². На одной П вырабатываются на автомате IPL 1-*л* баллоны, на другой — на двух автоматах типа Линча (Л-10) 0,5-*л* широкогорлые бутылки. В результате Р выработочное отделение П уменьшено и уд. съем стекломассы в нем достиг 8—10 *т/м*² в сутки; свод, стены выработочного отделения и фидер — теплоизолированы; над протоком вместо решетчатой стенки воздвигнута глухая динасовая толщиной в 400 *см*. Р дала улучшение выработочных свойств стекла и увеличение выпуска изделий. И. Михайлова

47561. Тепловой контроль стеклоплавильных печей. Курамицу, Нэцу-канри сирё, Heat Engng, 1957, № 3, 13—15 (японск.)

Указывается на большой уд. расход топлива при плавке стекла (1 *т* каменного угля на 1 *т* листового стекла и 500—600 *кг* угля на 1 *т* бутылочного стекла). Подчеркивается необходимость проведения теплового контроля с целью экономии топлива, удлинения срока службы печей и использования тепла отходящих газов. М. Гусев

47562. Выработка бутылочного стекла из одной ванной печи машинами с вакуумным и фидерным питанием и состав этого стекла. Пруй (Glasverarbeitung von Owens- und Speiserglas in einer Glasschmelzwanne und deren Glaszusammensetzung. **Pruy Heinz**), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, **90**, № 20, 477—479 (нем.)

Дано сравнение машин с вакуумным и фидерным питанием, описана установка различных стеклоформующих машин на одной ванной печи и приведен случай успешной выработки обесцвеченного стекла (С) машинами обоих типов на одной ванной печи. С технич. и экономич. точки зрения фидерные машины выгоднее вакуумных. Машины с вакуумным питанием требуют дополнительных расходов на вращающуюся ванну и больших площадей; обслуживающий персонал для вакуумных машин должен иметь более высокую квалификацию, чем для фидерных. При установке вакуумных и фидерных машин на одной ванной печи следует учитывать длину и ширину выработочной части печи и расстояние от дна печи до зеркала стекломассы. Показаны различные варианты расположения вакуумных и фидерных машин. С для вакуумных и фидерных машин обычно различаются по составу. С для вакуумных машин содержит до 14% Al_2O_3, $CaO + BaO + MgO$ до 20% и щел. до 11%. С для фидерных машин содержит $\geqslant$ 14—16% щелочей, а Al_2O_3 до 4%. Печи с одновременно работающими на них вакуумными и фидерными машинами характеризуются следующими параметрами: т-ра варочной части 1410—1425°, т-ра выработочной части 1275—1285°, т-ра вращающейся чаши 1245°, т-ра фидера 1275°. При установке вакуумных и фидерных машин на одной ванной печи рекомендуется следующий состав шихты (в *кг*): песок 130, сода 50, известняк 35, полевой шпат 20, селитра натронная 5, сернокислый барий 1. Состав стекла (в %): SiO_2 70,79, Na_2O 15,46, CaO 8,86, Al_2O_3 2,13, MgO 1,33, K_2O 1,00, BaO 0,33, TiO_2 0,06, Fe_2O_3 0,02. Физ. и термич. свойства стекла: уд. в. 2,52, σ_b 8,598 *кг/мм*², $\sigma_{сж}$ 101,967 *кг/мм*², коэф. расширения $73{,}05 \times 10^{-7}$, уд. теплоемкость 0,20335 *кал/г/град*, теплопроводность 0,002539 *кал/сек·град*. В. Мейтина

47563. Основные вопросы технологии стекла. Саван, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 741, С293—С300 (японск.)

Приведена схема организации автоматич. произ-ва стеклянных бутылок. Рассмотрены вопросы зависимости строения стекла от его хим. состава, в частности, о структуре решетки Si-O, о влиянии кислорода на вязкость стекла и о повышении вязкости стекла при замещении Na+ на Ca^{2+}. Дан график зависимости уд. веса стекла от термич. обработки. Библ. 17 назв. М. Гусев

47564. О полировке стекла. Сообщение 1. Адати, Фукуи, Фукуда (Adachi Iwao, Fukui Kiyoshi, Fukuda Tamotsu), Оё-буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 5, 186—190 (японск.; рез. англ.)

47565. Влияние кислотно-парафиновой обработки на некоторые поверхностные свойства стекла. Глебова Т. В., Дертев Н. К., Тр. Горьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, № 5, 5—11

Исследовались образцы стекла (С) круглой формы (диам. 6,56 *см*, толщина 0,267 *см*, общая поверхность 72,83 *см*²). Состав приведен. Определялись свойства С: поверхностная хим. устойчивость (ХУ), гигроскопичность, водопоглощение, адсорбционная способность, светопропускаемость. Установлено, что образцы С, обработанные парафином, при хранении их в различных условиях, обладают более чем в 2 раза повышенной ХУ. Термич. и последующая парафиновая обработка еще более повышают ХУ. У С, подвергнутого такой обработке, резко изменяются и др. свойства (обнаруживается гидрофобность, понижается адсорбционная способность, повышается светопропускаемость). И. Михайлова

47566. Краткий обзор по вопросу об уменьшении напряжений и вязкости стекол в интервале температур отжига. 1. Кисии (Kishii T.), Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1957, **12**, № 9, 1057—1067 (японск.; рез. англ.)

Дан исторический обзор результатов многих исследований по вопросам вязкости, стекол (С) уменьшения напряжений в С и зависимости между ними по разделам: 1) возникновение и уменьшение напряжений в С и фотоэластич. методы их определения и измерения; 2) различные методы измерения вязкости С в области отжига: 3) эксперим. и теоретич. анализы изменения вязкости в зависимости от теплового прошлого С, в особенности от времени отжига; 4) упругое последействие в стекле. Резюме автора

47567. Влияние двуокиси титана на нейтрализационный эффект понижения электропроводности стекла. Мазурин О. В., Хомякова Р. З., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 72—74

Исследовалось влияние TiO_2 на нейтрализационный эффект (НЭ) электротехнич. стекол (С). Синтезировалась серия силикатных С, содержащих 5% TiO_2, в ко-

торых постепенно заменялась Na_2O на K_2O. (Составы приведены). Варку С проводили в 1-*л* шамотных тиглях. С отливали в виде лепешек и из них готовили плоскопараллельные пластинки, на которые наносили графитовые электроды, затем определяли температурную зависимость электрич. характеристик в интервале 100—350°. Приведен график зависимости НЭ в С, содержащих и не содержащих TiO_2, при т-ре 150°. Установлено, что подобно CaO и MnO. TiO_2 также не оказывает существенного влияния на НЭ. И. Михайлова

47568. **Задачи и перспективы стекольной промышленности ГДР.** Концок (Die Glasindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik. Konzok Willi-Peter), Silikattechnik, 1958, 9, № 1, 3—5 (нем.; рез. англ., русск.)

47569. **Заглушенные цирконом фарфоровые глазури.** Цапп (Porzellanglasuren mit Zirkontrübung. Zapp Friedrich), Keram. Z., 1957, 9, № 11, 584—592 (нем.)

Излагаются результаты обширной работы в области глушения цирконом глазурей с т-рой обжига в пределах 1200—1450°. Для глушения глазурей применялся высокой чистоты и тонины (0—3 μ) препарат циркона фирмы «Degussa». В качестве исходной глазури для твердого фарфора брался состав, отвечавший следующей ф-ле Зегера: 0,7 CaO, 0,3 K_2O, 0,8 Al_2O_3, 8 SiO_2. При частичной замене в этой глазури SiO_2 на $ZrSiO_4$ вязкость ее сильно снижалась и циркон в значительной мере растворялся в глазури. При добавлении же циркона в глазурь сверх 100% снижения вязкости глазури не происходило и замутненность сильно возрастала. Добавки циркона производились в кол-ве 1, 2,5, 5, 7,5 и 10%. Образцы заглушенных глазурей и незаглушенной наносились на черепок обыкновенной фарфоровой массы, на черепок селадоновой фарфоровой массы, подкрашенной 0,5% Cr_2O_3, и на серо-желтоватый черепок каменного товара. Обжиг образцов производился на т-ру 1380—1410°. Белизна образцов после обжига определялась лейкометром Ланге. Оптимальное заглушение с этой глазурью дало добавление 7,5% циркона. Далее на фарфоровой глазури состава по ф-ле Зегера: 1 RO · 0,8 Al_2O_3 · 7 SiO_2, изучалось влияние различных сочетаний из окислов: K_2O, CaO, MgO и ZnO в группе RO на заглушаемость цирконом при постоянном вводе его в кол-ве 5%. Лучший белый цвет и блеск показали глазури следующего состава по ф-ле Зегера: 1) 0,4 K_2O, 0,2 CaO, 0,2 MgO, 0,2 ZnO, 0,8 Al_2O_3, 7 SiO_2 + 5 $ZrSiO_4$; 2) 0,3 K_2O, 0,5 CaO, 0,2 ZnO, 0,8 Al_2O_3, 6 SiO_2 + 5 $ZrSiO_4$. Глазури с высоким содержанием CaO и MgO и малым K_2O требуют уже добавка 7,5—10% $ZrSiO_4$ и эти глазури при обжиге склонны к задымлению. Заглушенные цирконом глазури хорошо поддаются окраске. С помощью $MnCO_3$ или MnO_2 получаются цвета слоновой кости. Удовлетворительные результаты для этой окраски получены также с вводом 1,5—2% TiO_2. Цирконовые глазури все обладают по сравнению с обычными глазурями значительно повышенными механич. прочностями. С. Туманов

47570. **Окисление стали при обжиге борных и безборных грунтовых покрытий.** Зерин В. Г., Азаров К. П., Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1957, 63/77, 59—70

Образование прогаров, вскипания и других пороков грунтовых эмалей связано с окислением металла в процессе обжига покрытия. Изучалось окисление стали при обжиге борных и безборных грунтов, при обжиге в разных промышленных печах и в зависимости от режима обжига. Установлено, что стали, обезжиренные огневым способом, окисляются больше, чем очищ. механич. обработкой. Наименьшее окисление показали титанистая и спокойная стали Лысьвенского металлургич. з-да. Безборные и борные покрытия в бескислородной среде окисляют сталь практически одинаково, и на окисление стали решающее влияние оказывает атмосфера обжига. Образование прогаров связано с продолжительностью обжига грунтовых эмалей в интервале т-р, соответствующих вскипанию эмали. При нагреве грунтовых покрытий выявились следующие ступени: сухое покрытие, усадка и спекание, вскипание, формирование прогаров, нормальный обжиг. Каждой ступени обжига соответствует определенный интервал т-р. В частности, установлено, что температурные границы области вскипания зависят от типа покрытия и ограничены следующими пределами: для борных грунтов 760—825°, титановых 760—850°, безборных 740—850°. С. Туманов

47571. **Контроль окрасок в керамической промышленности.** Лелё (Contrôle des couleurs dans l'industrie céramique. Leleu C.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 37, 95—105 (франц.; рез. англ., нем.)

Возрастающее применение красителей в массах, глазурях и эмалях вызывает необходимость более точной фиксации окрасок и замены чисто эмпирич. визуального контроля цвета более рациональным методом с помощью соответствующих инструментов. Изложены принципы колориметрии и специально трихроматич. колориметрии, рекомендованной Интернациональной комиссией освещения в 1931 г., перечисляются различные типы применяемых в настоящее время спектрофотометров и рефлектометров. На примере измерения окраски глазурованной стенной плитки предлагается метод выражения окраски, основанный на принципе Хантера, который с помощью ф-лы Джадда определяет разницу окраски образца с эталоном. Значения полученных измерений позволяют в рамках промышленного контроля твердо устанавливать влияние отдельных производственных факторов на изменение окрасок, а также состава масс и глазурей и толщины покрытия. Библ. 20 назв.

С. Туманов

47572. **Об оценке цвета эмалей.** Даннинг («An eye for colour». Dunning E. W.), Metal Finish. J., 1956, 2, № 23, 423—434; Industr. Finish. (Engl.), 1956, 9, № 101, 204—206, 208, 211 (англ.)

Описывается определение цвета различных покрытий силикатными эмалями светлых тонов при помощи приборов и визуальное. Установлено, что наиболее точное определение, обеспечивающее однотонность окраски газовых плит при сборке из отдельных деталей, дает человеческий глаз. К. Беляева

47573. **Алюминий придает стекловидным эмалям яркий и стойкий цвет, покрытие может быть нанесено на фольгу и на тяжелые отливки.** Тодд (Aluminium takes on the permanent brilliant colours of vitreous enamels — from foil to heavy castings. Todd W. R.), Light Metals, 1957, 20, № 230, 163—164 (англ.)

Алюминиевые эмали, обладая стойкостью к абразивным воздействиям, к действию к-т и щелочей, в то же время не являются токсичными на подобие свинцовых эмалей. Al-эмали с успехом применяются для покрытия фольги и тяжелых отливок. Приводятся основные требования к состоянию эмалируемой поверхности; рассматриваются техника нанесения Al-эмали и применяемая толщина покрытия. В. Лукинская

47574. **Как определять заглушенность и прочность сцепления эмали.** Хапперт (How to determine enamel opacity and adherence. Huppert Paul A.), Ceramic Ind., 1957, 69, № 6, 76, 117, 126 (англ.)

Описаны методы испытания эмалей (Э) в Германии. Для оценки прочности сцепления Э со сталью измеряют на рефрактометре белизну (Б) поверхности стали по отношению к Б MgO, принятой за 100% после удаления слоя Э. Прочность сцепления

H = 60 — Б, т. е. чем больше Б стали, тем меньше прочность сцепления. При H = 0—10 сцепления нет, 11—20 — плохое, 21—30 — хорошее, выше 30 — очень хорошее. Образцы размером 40 × 40 — 100 × 100 *мм*, толщиной ⩽ 2 *мм*, очищают от Э механич. или хим. способом. Для механич. очистки образец несколько раз изгибают в противоположных направлениях, пока Э не отклоняется на площади 20 × 20 *мм*. Затем образец распрямляют, зажимая в тисках между брусками твердого дерева, и измеряют Б. Для хим. удаления Э применяют смесь (в вес. ч.): NaOH 40, KOH 60 и $Na_2SiO_3 \cdot 7H_2O$ 10 (для обработки 50 *см*² поверхности требуется 100 *г* смеси). Очистку ведут при 400°, затем промывают образец водой, спиртом и после сушки в токе теплого воздуха быстро измеряют Б, чтобы металл не успел окислиться. Для определения заглушенности определяется интенсивность диффузно отраженного света по отношению к MgO. Вместо пластинки, покрытой MgO, для сравнения можно использовать пластинку эталонного молочного стекла, Б которого известна. Эмалированные образцы для определения Б должны быть плоскими на площади ⩾ 40 × × 40 *мм*. Для измерения Б применяют рефлектометр Ланге. Пучок параллельных лучей света направляется на испытуемую пластинку под углом 45°. С помощью фотоэлемента определяется интенсивность света, отраженного под углом 90°. М. Серебрякова

47575. Термическое расширение фриттованной эмали по чугуну. Антонова Е. А., Доценко Л. В., Лысакова Л. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 43, 75—80

При помощи кварцевого дилатометра измерено линейное термич. расширение (ТР) грунтовой эмали (Э) состава (в вес.%): SiO_2 81,87, B_2O_3 10,40, CaF_2 1,85, Na_2O 5,97 при изменении т-ры от комнатной до 500°. Образцы для измерения ТР изготовлялись следующим образом: шихта Э подвергалась спеканию при 950—1050° в течение 2 час. Спек измельчался до определенной тонкости, порошки смачивали водн. р-ром декстрина и из них изготовляли штабики, которые обжигались при 800—900°. Обнаружен аномальный ход кривых ТР в области 200—240°, что обусловлено полиморфными превращениями кристаллич. кристобалита. Чем грубее помол Э, ниже т-ра и меньше продолжительность обжига образца, тем более заметна аномалия, так как во время обжига кристобалит не успевает раствориться в Э. Аномальный ход кривой расширения фриттованных грунтовых Э исключает возможность расчета коэф. ТР по аддитивным ф-лам. М. Серебрякова

47576. Влияние режима обжига на температурную зависимость напряжений в системах эмаль-металл. Локнер, Кук, Андрюс (Effect of firing schedules on stress-temperature relations in enamel-metal systems. Lauchner J. H., Cook R. L., Andrews A. I.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 12, 410—415 (англ.)

Вследствие разности коэф. расширения эмали и металла в системе эмаль — метал при охлаждении развиваются напряжения (Н). В зависимости от т-ры изменяется знак и величина Н. Для определения Н измеряли отклонение от вертикального положения свободного нижнего конца покрытой эмалью с одной стороны стальной пластинки, верхний конец которой закреплялся неподвижно. Размеры образцов пластинки 150 × 25 × 0,9 *мм*, толщина слоя эмали 0,1 *мм*. Отклонения определялись при нагревании от комнатной т-ры до 500° со скоростью 8° в 1 мин. Обжиг образцов производился в производственных камерной и конвейерных печах по 4 различным режимам. Режим обжига влияет на температурный ход Н. Чем быстрее идет охлаждение от т-ры обжига, тем больше Н сжатия в эмали до нейтр. точки и Н растяжения выше нейтр. точки. После добавочного отжига — охлаждения от 530° со скоростью 8° в 1 мин. кривые зависимости Н от т-ры для всех образцов принимают одинаковый вид, Н растяжения при высокой т-ре уменьшаются. По величине отклонений рассчитаны значения эффективного коэф. расширения системы эмаль — металл, которые дали хорошее совпадение со значениями, определенными экспериментально методом интерферометра. М. Серебрякова

47577 К. Практикум по технологии стекла (Учебн. пособие для технол. вузов и фак. по специальности «Технол силикатов»). Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г. М., Промстройиздат, 1957, 355 стр., илл., 9 р. 60 к.

47578 С. Стеклянная вата (Wata szklana). Польск. стандарт. B-130911, 1956

47579 П. Способ резки стекла. Фуруути Сигэмаса [Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 2683, 11.04.56

Для облегчения процесса резки стекла и продления срока службы режущего инструмента рекомендуется на поверхность стекла наносить р-р хим. соединений, содержащих алкилы с числом С > 6, напр. р-ры аминов, диаминов и триаминов. Наилучший эффект дает покрытие поверхности стекла р-ром хим. соединений с числом С 12—18, напр. р-ром додециламина, октадециламина, N-додецилтриметилендиамина, N-октадецилтриметилендиамина или смешанным р-ром указанных соединений. При непрерывной резке листового стекла при т-ре воздуха 20° и влажности 90% старым методом, когда поверхность стекла покрывалась керосином, бензолом или машинным маслом, режущий инструмент не выдерживал больше 10 час. непрерывной работы. При резке стекла при той же т-ре и влажности, когда на поверхность его перед резкой был нанесен р-р, состоящий на 3 ч. октадециламина и 97 ч. керосина, режущий инструмент после 25-часовой непрерывной резки стекла все еще оставался в хорошем состоянии. В. Зломанов

47580 П. Печь для нагрева заготовок оптического стекла и стекла для светофильтров. Йосимура Масаси. Японск. пат. 3486, 15.06.54

Печь для моллирования заготовок оптич. стекла имеет нагревательную камеру, в которой можно поддерживать т-ру выше 1300°. Заготовки медленно передвигаются к выходу из печи, нагреваются до т-ры размягчения и подаются по наклонному лотку в ковшевой элеватор. У выхода из печи установлены газовые горелки, предотвращающие поступление холодного воздуха в печь. М. Гусев

47581 П. Оптическое стекло. Крейдл, Дейвис (Optical glass. Kreidl Norbert J., Davis Earl K.), [Bausch & Lomb Optical Co.]. Пат. США 2748006, 29.05.56

Даны составы боросиликатных оптич. стекол для очков, защищающих от солнечного света. Стекла имеют серую окраску, поэтому цвет видимого через них предмета остается неизменным, кроме того, эти стекла обладают малой пропускаемостью в УФ- и ИК-частях спектра, близко примыкающих к видимой части; они являются химически устойчивыми и не склонны к расстекловыванию. Приведен состав стекла для получения бифокальных линз. Стекла исходного состава могут быть получены с добавкой соединений Fe и характеризуются следующими особенностями: отсутствие Ca, Sr, Ba; наличие значительного кол-ва B_2O_3 и Al_2O_3 с добавкой ZrO_2 или без нее. Сумма $B_2O_3 + Al_2O_3$ составляет 10—21%, а сумма $Al_2O_3 + B_2O_3 + ZrO_3$ со-

ставляет 10—25%; для регулирования светопоглощения, особенно в красной части спектра, можно применять в качестве восстановителей древесный уголь или кремний; кривая поглощения боросиликатного стекла становится более пологой, если 0,5—2% по весу F или P_2O_5 будет добавлено в виде фторида или фосфата; небольшие кол-ва CoO (0,001—0,01%) применяются для увеличения поглощения в коротковолновой части спектра. И. Аснович

47582 П. **Способ обнаруживания трещин. Левенгуд** (Flaw detection. Levengood William C.) [Libbey-Owens-Ford Glass Co.]. Пат. США 2765652, 9.10.56

Предметом изобретения является обнаруживание трещин (Т) на твердых телах, в особенности субмикроскопич. Т, которые не могут быть обнаружены обычными методами. Предлагаемый метод состоит из следующих стадий: очистки поверхности нецарапающим материалом, отмывки ее от очищающего в-ва и нанесения покрытия толщиной $\leqslant$ 400А в виде р-ра Ag, благодаря чему микротрещины могут быть видимы невооруженным глазом. Р-р представляет собой смесь двух составов; состав А получается растворением 26 *г* KOH на 1 *л* воды. К требуемому кол-ву состава А добавляют по капле NH_4OH до осветления р-ра, после чего его смешивают с составом В в соответствующих пропорциях. Для осаждения серебра к полученной смеси добавляют р-р безводн. декстрозы. Наносимый слой покрытия должен быть очень тонким и прозрачным, чтобы не завуалировать мельчайших Т. Полагают, что атомы и молекулы Ag не заполняют Т вследствие того, что между краями Т образуется заряд статич. электричества, отталкивающий атомы Ag. Приведены примеры практич. применения предлагаемого способа обнаруживания Т: при полировке, неравномерном отжиге и при усталостных явлениях в стекле. С. Иофе

47583 П. **Приспособление для спаивания металла со стеклом. Мак-Даффи** (Metal to glass sealing fixture. McDuffee John K.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2775068, 25.12.56

Патентуется установка для точной сборки и спаивания нескольких стеклянных и металлич. деталей электронных разрядных трубок, представляющая собой вытянутую в вертикальном направлении камеру прямоугольной формы, внутри которой движется вверх и вниз полый удлиненный стержень-оправка, на которую надеваются отдельные кольцевые элементы монтируемой трубки. В верхней части камеры имеется печь индукционного нагрева, через нижнее отверстие которой подаются стеклометаллич. детали. Через верхнее отверстие печи в нее входит другой металлич. стержень, снабженный элементами, которые прижимают и точно центрируют спаиваемые детали. Во избежание сокращения внутренних размеров трубки вследствие возможной усадки стекла в момент его размягчения при нагревании, внутрь колбы подается под давлением воздух или азот. Инертная атмосфера необходима для предотвращения возможного окисления металлич. деталей и образования на них нежелательной окисной пленки. А. Бережной

47584 П. **Способ получения тонкопористой поверхности стекла или других силикатных материалов. Шрёдер** (Verfahren zum Erzeugen einer feinporigen Oberfläche auf Glas oder anderen silikatischen Stoffen. Schröder Hubert) [J. Hermann jun. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 964095, 16.05.57

Патентуется способ получения тонкопористой поверхности стекла или других силикатных материалов путем частичного выщелачивания составных частей при действии р-ров электролитов, к которым добавляются небольшое кол-во в-в, образующих труднорастворимые соединения с анионами р-ров. Для этой цели применяются р-ры щел. и аммонийных солей щавелевой, уксусной, лимонной, фосфорной и мышьяковой к-т при pH 7—7,8, к которым добавлены растворимые соли многовалентных металлов (Al, Fe, Co, Ni, Cr). Конц-ия добавок колеблется от 10^{-1} до 10^{-4} *моль/л*. Пористость обработанной поверхности может быть уменьшена путем термич. обработки, когда при спекании поры частично закрываются. Увеличение пор может быть достигнуто путем обработки р-рами электролитов, pH которых >9 и <5. Образовавшиеся поры могут быть частично заполнены различными в-вами (кремнийорганич. соединениями, частицами металлов и их окислов и т. д.), что приводит к изменению поверхностных свойств материала (гидрофобности, электропроводности, оптич. свойств). А. К.

47585 П. **Метод изготовления двухсторонних мозаик** (Method of making double-sided mosaic) [Standard Telephones & Cables, Ltd]. Англ. пат. 733022, 6.07.55

Двухсторонние мозаики изготовляют с помощью двухстадийного фотографирования. На поверхность металлич. листа (Al) либо стеклянной пластинки, покрытой слоем испаренного Al или Zn, наносят окунанием в фото-эмульсию и экспонируют ее через перфорированный шаблон, затем проявляют, неэкспонированную эмульсию удаляют промыванием и свободную поверхность гальванически покрывают металлом, напр. Cu. Засвеченную эмульсию целиком удаляют и пластинку снова покрывают эмульсией. Затем ее экспонируют через фотопластинку, имеющую непрозрачные участки, соответствующие участкам, покрытым металлом, но несколько меньше их по размерам. Незасвеченную эмульсию в центре участков, покрытых Cu, смывают; пластинку погружают в гальванич. ванну (напр., $Cu(CN)_2$) таким образом, чтобы получить металлич. осадки в отверстиях, а Al или другую основу перевести в ванну (напр., KOH). Гальванич. покрытие может быть заменено распылением. Позитив полученной мозаики может быть использован для объединения обеих фотографич. стадий. Л. Херсонская

См. также: Влияние бомбардировки положительными ионами на стекла 45761. Термолюминесценция стекол 45777. Стеклообразные полупроводники 45917. Силикоз в стекольной и фарфоро-фаянсовой пром-сти 47281

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

47586. **Определение удельного веса строительных материалов. Веше, Штепат** (Die Bestimmung der Reinwichte von Baustoffen. Wesche K., Stepath J.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 10, 418—421 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан пикнометрич. способ определения уд. веса строительных материалов. Д. Шапиро

47587. **Определение времени прохождения извести через печь. Льюис** (Estimated time of passage in rotary kilns. Lewis G. W., Jr), Paper Ind., 1956, 38, № 7, 597 (англ.)

Приведена номограмма для определения времени прохождения извести через вращающуюся печь в зависимости от длины, диаметра, угла наклона и числа оборотов печи. Пределы изменения величин на номограмме: уклон 1,2—1,5°; число оборотов в 1 мин. 0,5—1,5; длина печи 30—90 *м*; диаметр печи (внутренний) 1,5—4,2 *м*; время пребывания извести в печи 4—1200 мин. М. Белецкая

47588. **Хромомагнезитовый кирпич — для футеровки известеобжигательных печей. Мочалов А., Шинкарев А.,** Строит. материалы, 1957, № 11, 20—21

Описан опыт применения хромомагнезитовой футеровки на известеобжигательных печах Краснопресненского комбината строительных материалов. Выработка извести за одну кампанию увеличивается в три с лишним раза, стоимость ремонта на 1 *т* выработанной извести снижается более чем в 2,5 раза. Для футеровки печей рекомендуется применять хромомагнезитовый кирпич марок ХМ-2 и ХМ-3. Д. Шапиро

47589. Производство силикатного кирпича в ГДР. Лангер (Die gegenwärtige Lage der Kalksandstein-Produktion in der Deutschen Demokratischen Republik. Langer Wolfgang), Silikattechnik, 1958, 9, № 1, 14—15 (нем.; рез. англ., русск.)

На основе использования опыта СССР и ФРГ предлагаются мероприятия по дальнейшему развитию произ-ва силикатных изделий и крупных блоков из известково-песчаных масс. Резюме автора

47590. Влияние водорастворимых солей на твердение известково-лессового материала. Сообщение 1-е. Рахматуллин Ф. А., Шевченко Т. А., Тр. Ин-та химии. АН КиргССР, 1957, Вып. 8, 81—86

В известково-лессовую смесь вводили хлорид натрия (I) и сульфаты натрия (II), кальция (III) и магния (IV) в кол-ве 0,5; 1,0 и 5%. Известь вводилась в кол-ве 6% от воздушно-сухой навески смеси. Прессованные и пластичные образцы запаривались в автоклаве под давл. 10 *ати* в течение 6 час. Запаренные образцы хранились на воздухе и в дистилл. воде. Кубики, содержащие I, II, III при воздушном хранении, по прочности не отличаются от кубиков без соли. Кубики, содержащие IV, имеют более низкую прочность. Для пластичных образцов все соли повышают прочность, однако при содержании IV $\leqslant$ 0,5%, а III $\leqslant$ 1%. В водн. среде образцы значительно теряют свою прочность. Особенно сильно разрушались образцы с IV. Лессы, засоленные I, II, III в пределах до 1%, могут быть использованы в произ-ве известково-лессовых материалов. Содержание IV не должно быть больше 0,5%. Б. Варшал

47591. Повышение прочности известково-зольных изделий путем совместного вибропомола извести и золы. Линденберг Б. Я. В сб.: Исслед. по бетону и железобетону. Вып. 2. Рига, АН ЛатвССР, 1957, 41—47

При исследованиях использованы торфяная зола (ТЗ) Рижской ТЭЦ и каменноугольная зола (КЗ) Рижской ГЭС. В качестве вяжущего была взята негашеная магнезиальная известь (И). Помол смеси производится в вибромельнице М-10. Помолу подвергалась И с добавкой ТЗ или КЗ 20, 30, 40, 50 и 60% от общего веса золы. Остальная часть золы вводилась в немолотом виде. Общая уд. поверхность смеси колебалась для ТЗ — от 268 до 2989 *см²/г*, для КЗ — от 2213 до 3689 *см²/г*. Отношение И : ТЗ = 1 : 7; И : КЗ = = 1 : 4. Образцы полупластичные, размером 5 × 5 × × 5 *см*. Запарка производилась в лабор. автоклаве по режиму: подъем давления до 8 *ати* — 2 часа, выдержка при 8 *ати* — 8 час., спуск давл. 2 часа. Прочность изделий повышается для ТЗ в 2,5—3,8 раза (при оптимальном содержании 30—40% вибромолотой ТЗ от общего веса ТЗ), а для КЗ в 2—2,4 раза (при оптимальном содержании 40% вибромолотой КЗ от общего веса КЗ). Б. Варшал

47592. Исследование возможностей интенсификации варки гипса. Сахаров Б., Бабушкин В., Нитченко В., Строит. материалы, 1958, № 1, 32

Изучалась подвижность гипсового порошка в зависимости от т-ры варки гипса. Полученные данные позволяют подразделить процесс варки гипса на следующие 4 периода: 1-й — подогрев, сопровождающийся увеличением сопротивления перемешиванию гипсового порошка в силу конденсации воды на поверхности частиц $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в капельно-жидком состоянии, 2-й — подогрев до 80—110°, сопровождающийся некоторым уменьшением сопротивления перемешиванию за счет испарения капельно-жидкой воды. 3-й период — собственно варка (кипение). Здесь подвижность гипса напоминает подвижность жидкостей, что обеспечивает интенсивную теплопередачу и равномерность качества. На этом варка должна заканчиваться. В случае перегрева гипса может наступить образование ангидрита (4-й период), сопровождающееся повышением сопротивления перемешиванию, и связанной с этим опасностью прогара днищ котлов. Описан прибор и методика исследования. М. Степанова

47593. Автоматическое регулирование водогипсового отношения в гипсомешалке непрерывного действия СМ-609. Новаков Е. И., Пелих Ю. В., Информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та по машинам для пром-сти строит. материалов, 1957, № 5-6, 32—36

Принцип заключается в регулировании подачи жидкости в мешалку в зависимости от консистенции смеси. В качестве датчика консистенции использован двигатель гипсомешалки, мощность которого изменяется в зависимости от изменений производительности и консистенции массы. Приведена принципиальная схема автоматич. установки. М. Степанова

47594. Сухая декоративная штукатурка. Юришич (Suha ukrasna žbuka. Jurišić Nikola), Kemija u industriji, 1957, 6, № 9, 273—279 (сербо-хорв.; рез. нем., англ.)

Описана технология произ-ва сухой декоративной штукатурки и даны рекомендации по применению ее в отделке зданий. С. Типольт

47595. Мировая цементная промышленность. Часть II. Больковский, Сосинский (Przemysł cementowy na świecie. Cz. II. Bolkowski Jerzy, Sosiński Janusz), Cement. Wapno. Gips., 1957, 13, № 12, 303—311 (польск.)

Часть I см. РЖХим, 1958, 15316.

47596. Влияние температуры на образование сульфоалюмината кальция. Рубецкая Т. В. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 143—148

Исследовалось образование сульфоалюмината кальция (СК) из C_3A и C_5A_3 в насыщ. р-ре $Ca(OH)_2$ при 15 и 80°. Конц-ия CaO в р-ре оказывает большое влияние на скорость образования СК. Повышение т-ры до 80° снижает конц-ию $Ca(OH)_2$ до 0,6 *г/л*, что вызывает появление в р-ре глинозема. Образование СК из C_3A и C_5A_3 при нагревании ускоряется за счет снижения конц-ии $Ca(OH)_2$, а также за счет наличия в р-ре гидрата глинозема, что способствует образованию в р-ре СК в жидкой фазе. Алюминаты портланд-цемента при нагреве связывают большее кол-во гипса, чем при обычной т-ре. Поэтому при изготовлении железобетонных изделий с пропариванием можно применять портланд-цементы с повышенным содержанием гипса. Б. В.

47597. Изучение структуры портланд-цементного клинкера. Кальеха-Каррете (Contribución al estudio de la estructura del «clinker» de cemento de Portland. Calleja Carrete José), Rev. cienc. appl., 1955, 9, № 4, 302—314 (исп.)

47598. Применение комплексного термического анализа для исследования процессов гидратации глиноземистого цемента и составляющих его минералов. Кравченко И. В., Научн. сообщ. Всес. н.-и. ин-та цементн. пром-сти, 1957, № 1, (32) 11—18

При твердении в воде образцов моноалюмината кальция образуются гексагональные гидроалюминаты кальция (I). В последующем происходит перекристаллизация I в кубич. C_3AH_6 (II), не сопровождающаяся снижением прочности. Твердение на воздухе значительно замедляет процесс гидратации. Твердение в

воде образцов из $C_{12}A_7$ приводит к образованию в ранние сроки I, который очень быстро переходит в II, что сопровождается резким понижением прочности затвердевшего камня. Процесс перекристаллизации происходит путем растворения I и выкристаллизовывания II из р-ра. Отсутствие необходимого кол-ва влаги предотвращает этот процесс. При гидратации глиноземистого цемента методами термич. анализа не удается обнаружить перекристаллизации I в II. Первые признаки такой перекристаллизации проявляются в годичном возрасте, в то время как понижение прочности цемента при твердении его в воде происходит в возрасте 3—7 суток. Приведено описание установки для комплексного термоанализа. М. Маянц

47599. **О торговых рудных цементах. Фратини** (Osservazioni sui cementi ferrici del commercio. Fratini Nicola), Giorn. genio civile, 1957, 95, № 7-8, 619—623 (итал.)

Приведены данные о содержании C_3A, C_2S, глиноземном модуле и усадке рудных цементов марки 500—750. И. Смирнова

47600. **Новые данные об активности пуццолановых веществ. Рио** (Nuove osservazioni sull'attività di scambio delle pozzolane. Rio Arturo), Rassegna chim., 1957, 9, № 4, 3—9 (итал.)

Установлено, что гидратированные пуццолановые цементы активно взаимодействуют с $Ca(OH)_2$ в водн. среде. Н. Халатова

47601. **Пуццолановые вяжущие. Феррари** (Leganti pozzolanici. Ferrari F.), Cemento, 1957, 54, № 5, 11—18; № 6, 17—26; № 7, 15—20; № 8, 15—23 (итал.)

Рассмотрены способы изготовления известково-пуццолановых вяжущих.

Приведены результаты механич. испытаний пуццолановых цементов, содержащих пуццоланы различных месторождений Италии, в возрасте до 10 лет. Испытуемые цементные р-ры твердели на воздухе и в воде (водопроводной и морской). Приведены данные о хим. составе клинкеров и пуццолан, а также характеристика прочности бетона, изготовленного на цементах, содержащих до 50% пуццоланы. Библ. 26 назв.

Приведены результаты испытания пуццолановых вяжущих на водонепроницаемость, стойкость к хим. агрессии и усадку. Библ. 56 назв.

Приведен обзор работ о теплотах гидратации, деформационной способности, р-циях щелочей с заполнителями. Описаны свойства шлакопортланд-цемента с добавкой пуццоланы и сульфата кальция (основной доменный шлак 45—65%, клинкер 20—40%, пуццолана 5—16% и сульфат кальция 1—3%). Получается цемент активностью 697—712 *кг/см²*. Библ. 32 назв. Предыдущее сообщ. см. РЖХим, 1957, 77822. И. С.

47602. **Испытание активности зольной пыли некоторых сортов топлива, применяемой для изготовления пуццоланы, методом ускоренной коррозии. Карпинский** (Ispitivanje pucolanske aktivnosti nekih lebdećih pepela pomoću metode ubrzane korozije. Karpinski Ivan), Saopšt. Inst. ispitiv. mater. NRS, 1956, 4, № 4, 21—55 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Испытание состояло в определении относительной активности золы различного происхождения и в разных комбинациях с различными цементами при условии постоянства В/Ц и сравнении ее с активностью других пуццолановых добавок. Проводились также опыты с переменным В/Ц; при этом установлено, что для каждого вида пуццоланового цемента имеется крит. значение В/Ц, выше которого добавка пуццоланы становится нецелесообразной. В. Левинсон

47603. **О схватывании цемента Сореля в ксилолите. Вольф** (Über den Abbindeprozeß des Sorelzements im Steinholz. Wolff P. M. de), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1955, 21, № 10, 326—330 (нем.; рез. англ.)

47604. **Изучение в УфНИИ коррозии тампонажных цементов в условиях нефтяной скважины.**—, Татарск. нефть, 1957, № 8, 6—7

Изучалась коррозия цемента в лабор. условиях методом погружения в различные жидкие среды. Замечено, что, начиная с 3—6 месяцев хранения образца, независимо от состава окружающей среды, происходит падение прочности. Для стерлитамакского цемента с добавкой 15% шлака понижение прочности наступает только после 12 месяцев хранения. Изучение стойкости образцов цементного камня путем погружения их в обводненные нефтяные скважины в течение 8,5 месяцев показало, что образцы, содержащие 15% шлака, имели прочность на изгиб 77,2 и 77,7 *кг/см²*; а при испытании на сжатие 256 *кг/см²*. Образцы, не содержащие шлака, ведут себя аномально. Предполагается, что причиной падения прочности является наличие трещин на этих образцах. Р. С.

47605. **Высокотемпературный тампонажный цемент. Данлап, Патчен** (A. high-temperature oil well cement. Dunlap I. R., Patchen F. D.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 12, B60, B65—B68 (англ.)

Для замедления схватывания тампонажного цемента при бурении скважин глубиной > 4500 *м* с т-рой на дне > 150° применена добавка карбоксиметил-оксиэтилцеллюлозы, представляющей собой отход целлюлозной пром-сти. Введенная в кол-ве 0,2—0,4% к весу цемента эта добавка существенно удлиняет срок начала схватывания при сохранении неизменными остальных свойств цементного шлама, как вязкость, плотность, водоудерживающая способность, прочность при сжатии. Для повышения суточной прочности и предупреждения дальнейшей потери прочности при повышенных т-рах вводится добавка тонкомолотого кремнезема в кол-ве 30% к весу цемента. Суточная прочность этого цемента на сжатие составляет 91—224 *кг/см²*. В полевых условиях цемент показал хорошую текучесть и обрабатываемость на глубине до 6460 *м*. Б. Левман

47606. **Некоторые вопросы теории гидрофобного цемента. Хигерович** (Theoretisches über hydrophoben Zement. Chigerowitsch M. I.), Silikattechnik, 1957, 8, № 12, 534—536 (нем.; рез. англ., русск.)

Обсуждается действие нафтеновых и олеиновых к-т, добавляемых при помоле к клинкеру в кол-ве 0,1—0,25% в качестве гидрофобизующих добавок. Из резюме автора

47607. **Об акустических свойствах цемента. Коттас, Уль** (Ueber schalltechnische Maßzahlen für Zemente. Kottas H., Uhl F.), Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn., 1957, 23, № 11, 374 (нем.)

Модуль упругости $E_{дин}$ недостаточно характеризует прочность цементного р-ра. При испытании 54 призм размером 4 × 4 × 16 *см* в возрасте 3,7 и 28 суток при В/Ц 0,4, 0,6 и 0,8, изготовленных на трех цементах, отношение $E_{дин}/R_{сж}$ колебалось от 0,98 до 2,24. Более приемлема величина P, равная произведению модулей $E_{дин}$ и $G_{дин}$, деленному на 100. Величина $P/R_{сж}$ колебалась в тех же опытах от 1,12 до 1,55, причем отклонения для одной партии образцов не превышали +8, —7%. Е. Штейн

47608. **О взаимодействии пылевидных зол ТЭЦ с известью и гипсом. Горбачев Д. Е.** В сб.: Бетоны и растворы, М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 49—60

Изучался механизм твердения зол ТЭЦ с активизаторами твердения — известью и гипсом. Все исследованные золы располагались на тройной диаграмме состояния системы $SiO_2—Al_2O_3—Fe_2O_3$ в поле кри-

сталлизации муллита. Вследствие того, что кристаллизация муллита начинается при т-ре более высокой, чем т-ра образования золы, последняя содержит значительное кол-во стеклообразной фазы, что указывает на возможность взаимодействия SiO_2 и Al_2O_3 золы с добавками. Получающиеся при взаимодействии с добавками в присутствии воды гидросиликаты, гидроалюминаты и сульфоалюминаты Ca обусловливают процессы твердения зол ТЭЦ с добавками CaO и гипса в присутствии воды. Приведены методика работы и результаты петрографич. исследований. М. Степанова

47609. **Спекание золы, содержащейся в отходящих дымовых газах. Кантор** (Fly ash sintering. New aggregate processing converts waste to useful product. Kantor Andrew J.), Pit and Quarry, 1957, 49, № 12, 88—90 (англ.)

Зола предварительно подвергается грануляции. Миним. диаметр гранул ~ 1,5 *мм*. При диаметре гранул ~ 12 *мм* полного спекания не происходит; в центральной части гранулы остаются неспекшимися. При грануляции к золе добавляется связующее в-во (0,5—1,0%) и уголь (3,5—10%). Гранулированная зола поступает на решетку спекательной машины. Полученные из золы блоки выдерживают механич. нагрузку 70 *кг/см*². Гранулы можно применять в качестве заполнителя для бетона. Л. Плотников

47610. **О выветривании шлакового цемента. Мотидзуки, Камао**, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 105—113. Дискус., 113—114 (японск.)

47611. **К вопросу о взаимодействии кислых шлаков с водой. Кузнецов А. М., Соснина А. И.**, Изв. Естеств.-научн. ин-та при Пермск. ун-те, 1957, 14, № 1, 81—90

Исследовалась кинетика взаимодействия кислых шлаков (КШ) 4 составов с водой при разной т-ре (15, 30, 50, 75°) и разном отношении шлака к воде (Т : Ж — 1 : 10, 1 : 20, 1 : 50). С повышением отношения Т : Ж общее кол-во перешедшего в р-р в-ва уменьшается. Повышение т-ры лишь ускоряет достижение предельного кол-ва растворенного в-ва, но не изменяет его величины. Полученные р-ры являются пересыщ. После длительного выдерживания (~ 1 года) из них выпадает осадок. Соотношение Al : Ca в р-рах составляет 3 : 1. В осадок выпадают соединения, имеющие соотношение Al : Ca, равное 2 : 1. В результате работы установлено, что КШ, содержащие больше глинозема, более подвержены разрушающему действию воды. Грануляция КШ не увеличивает степени их растворения (в воде при обычной т-ре), если они содержат мало глинозема. Шлаки с повышенным содержанием глинозема могут самостоятельно твердеть. Рекомендуется получать шлаки с повышенным содержанием глинозема. Б. Варшал

47612. **Новый тип нагревателя сырого материала, поступающего во вращающиеся печи, неизвестный в Европе. Карман** (Nuevo tipo de precalentador de material crudo de entrada a los hornos rotatorios, desconocido en Europa. Carman G. MacArthur), Cemento-hormigón, 1957, № 279, 289—293 (исп.)

Принцип действия нагревателя состоит в следующем: материал измельчается, сушится и при помощи насоса Фуллер — Киньон направляется в систему труб (в виде змеевика), обогреваемых горячими газами, поступающими из вращающейся печи. При этом движение горячих газов противоположно движению материала по трубам. Нагретый таким образом до 633° материал поступает во вращающуюся печь. Использование такого нагревателя экономит до 37,5% угля и увеличивает производительность печи до 40%. Нагреватель установлен на цементном з-де в штате Пенсильвания, США. И. Крауз

47613. **О коррозии футеровки цементных вращающихся печей. Лах** (Příspěvek ke korosi vyzdívek cementářských otáčivých pecí. Lach V.), Stavivo, 1955, 33, № 9, 292—294 (чешск.; рез. русск., нем.)

47614. **Использование газа на цементном заводе.** — (West's largest cement plant prefers gas for fuel.—), Industr. Gas, 1957, 36, № 2, 12—14 (англ.)

Портланд-цементный з-д (в Калифорнии) оборудован 5 вращающимися печами диам. 3,7 *м*, длиной 137 *м*. Расход естественного газа 28 тыс. *м*³ в час. Т-ра обжига 1540°. Производительность 1,1 млн. *т* цемента в год. В. Левин

47615. **Измельчение материалов и улавливание пыли на цементных заводах. Йосии**, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 734, C28—C30. Discuss., C30—C37 (японск.)

47616. **Грубое дробление исходных материалов и клинкера. Оно** Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 734, C15—C18 (японск.)

47617. **Помол в нагретых ударных мельницах. Йипп** (Das Pralltrocknungsverfahren und seine Anwendung in der Industrie der Steine und Erden. Jipp R.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 11, 465—468 (нем.; рез. англ., франц.)

Изложение производственных характеристик ударной мельницы конструкции Арно Андреаса. Г. К.

47618. **Достижения и перспективы в области технологии бетона. Скрамтаев Б. Г.**, Бетон и железобетон, 1957, № 11, 452—455

47619. **Изучение взаимодействия цемента с заполнителями. XXV. Сравнение расширения раствора и бетона. Дейвис** (Studies in cement-aggregate reaction. XXV. Comparison of the expansions of mortar and concrete. Davis C. E. S.), Austral. J. Appl. Sci., 1957, 8, № 3, 222—234 (англ.)

Опыты проводили на трех цементах, содержащих 0,18, 0,8 и 1,18% $Na_2O + K_2O$. Мелкий заполнитель состоял из кварцевого песка и дробленой опаловой породы, содержащей 65% опала и 20% мелкокристалл. кварца. В качестве крупного заполнителя применяли дробленый гранодиорит. Содержание щелочей в цементах в пределах 1,18—0,20%. Содержание опала в мелком заполнителе равнялось 2,5 и 5,0%. Приведены результаты измерения расширения образцов в возрасте до 4 лет. При использовании цемента с высоким содержанием щелочей бетон и р-р расширяются одинаково. С уменьшением содержания щелочей расширение бетона уменьшается относительно быстрее, чем р-ра. Во избежание явления расширения бетона содержание щелочей в цементе должно быть < 0,4%. При добавлении крупного заполнителя к р-ру в кол-ве 20% расширение образцов р-ра уменьшается на 10—30% в зависимости от содержания щелочей в цементе. Сообщ. XXIV см. РЖХим, 1956, 75791. И. С.

47620. **Начальная и конечная прочность бетона. Ч. I. Петерман** (Frühtragfeste und frühstandfeste Betone. (I. Teil). Petermann Adolf), Bauplanung und Bautechnik, 1955, 9, № 5, 215—219 (нем.)

47621. **Действие агрессивных вод на цемент и бетон. Пе** (L'agressivité des eaux vis-à-vis du ciment et du béton. Paix F.), Eau, 1957, 44, № 10, 217—229 (франц.)

Характеристика различных вод с точки зрения их агрессивного воздействия на цементы (Ц) и бетоны (Б) (пресные воды, сульфатные, морские, кислые и щел.). Рассматривается также влияние на Б растворимого в водах CO_2. Перечислены требования, предъявляемые к водам, используемым для приготовления Ц и Б. Кратко рассмотрена агрессивность почв по отношению к Б. Дан ряд рекомендаций по выбору соответствующих Ц в зависимости от условий эксплуатации сооружений из Б и указывается, что основ

ными показателями, обеспечивающими стойкость Б против воздействия агрессивных вод и почв, является их плотность и непроницаемость. Библ. 16 назв. Я. М.

47622. **Методы определения коррозии бетона. Бицок** (A betonkorrózió kutatás útjai. Biczók Imre), Építőanyag, 1957, 9, № 4, 185—193 (венг.)

Из ускоренных методов интересным является метод французского инженера Прота, заключающийся в воздействии агрессивной среды на U-образные образцы толщиной 3 *мм*, помещенные в установку. При разрушении образца размыкается электрич. цепь, что автоматически фиксируется счетчиком. Опыты по коррозии бетона, проведенные в естественных условиях (в США), показали, что степень разрушения бетона при длительном хранении в почве в гораздо большей мере зависит от дозировки цемента, чем от характера почвы. Результаты опытов показывают, что наиболее устойчив против хим. и климатич. воздействий воздушно-ячеистый бетон. Д. Пюшпеки

47623. **Несколько замечаний о легких бетонах. Востросаблин** (Několik poznámek k statice lehkých betonů. Vostrosablin Michal), Pozemní stavby, 1957, 5, № 11, 577—580 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Рассмотрены свойства материалов, входящих в состав легких бетонов. Из резюме автора

47624. **Легкие бетоны на естественных заполнителях. Шленна Л. А.**, Опыт стр-ва. Центр. ин-т научн. информ. по стр-ву и архитект., вып. 9, 1957, 17—38

Обзор произ-ва легких бетонов за рубежом. Библ. 15 назв. М. Степанова

47625. **Безавтоклавный газобетон. Ямбор** (Neautoklávovaný plynobetón. Vlastnosti neautoklávovaných plynobetónov. Jambor Jaromír), Stavebn. časop., 1957, 5, № 6, 361—374 (словацк.; рез. русск., нем.)

Изучены свойства газобетона в зависимости от его состава, дозировки газообразователя, консистенции бетонной смеси. Изучено также влияние поверхностно-активных в-в и ускоряющих добавок на свойства газобетона. Исследовались следующие свойства: об. вес, величина модуля упругости, постоянство объема, теплопроводность, водопоглощаемость, величина капиллярного подсоса, морозостойкость. Рекомендуется применять газобетон в качестве стенового и теплоизоляционного материала. Из резюме автора

47626. **Трулит — легкий заполнитель. Херод** (Trulite... unique lightweigth aggregate. Herod Buren C.), Pit and Quarry, 1957, 50, № 1, 200-202, 212-213 (англ.)

Новый заполнитель изготовляют обжигом отходов от обогащения угля, содержащих 45% горючих и 55% глинистого в-ва. Получается заполнитель, об. вес которого равен 745 *кг/м*³. Прочность бетона при об. в. 1700 *кг/м*³ составляет > 70 *кг/см*². Производительность установки 80 тыс. *т* в год. И. Смирнова

47627. **Свойства природных заполнителей, добываемых на острове Кюсю. Икэбэ Мидори**, Сэмэнто конкуринто, Cement and Consrete, 1957, № 130, 13—18 (японск.)

47628. **Обработка песка как метод повышения качества бетона. Талвио** (Betonin laadun parantaminen hienon kiviaineksen käsittelyllä. Talvio Olavi), Sementti, 1957, № 4, 6—14 (финск.; рез. шведск.)

Гидравлической классификацией песка удаляют тонкие частицы, слюды и органич. примеси; общая поверхность зерен уменьшается и сокращается расход цемента (Ц) для бетона на таком песке; экономия Ц достигает 50 *кг/м*³. К. Герцфельд

47629. **Опыт применения в гидротехнических бетонах мелкозернистых песков пустынной зоны Средней Азии. Гражданкина Н. С.**, Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3, Ташкент, 1957, 93—105

47630. **Характеристика песков некоторых карьеров Муйнакского полуострова Аральского моря. Леонтьева Е. Ф.**, Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3. Ташкент, 1957, 107—109

47631. **Пример подбора состава гидротехнического бетона на мелкозернистом песке по оптимальной смеси. Ступаков Г. И.**, Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3. Ташкент, 1957, 149—164

47632. **Повышение качества бетона на мелкозернистых песках применением известнякового щебня. Гражданкина Н. С., Ступаков Г. И.**, Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3. Ташкент, 1957, 135—147

47633. **Повышение плотности бетонов и растворов добавкой трикозала. Якуб И. А.** В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 113—116

Уплотняющая добавка — трикозал (Т) представляет собой р-р состава (в вес. %): $CaCl_2$ 15, $AlCl_3$ 5, HCl (уд. в. 1,19) 0,5 и воды 79,5. Для выявления влияния добавки на свойства цементно-песчаного р-ра Т вводился в кол-ве 5, 7 и 10%. В возрасте 28 дней (после хранения во влажных условиях) определялись величины капиллярного подсоса, водонасыщения, предела прочности при изгибе и стойкости в агрессивной среде образцов р-ра. Отмечается, что введение 5—7%-ной добавки р-ра Т приводит к снижению капиллярного подсоса, при этом предел прочности при изгибе практически не изменяется. Добавки 7 и 10% Т в бетон резко снижают его водопроницаемость и повышают прочность в 28-суточном возрасте на 14—24% при расходе цемента 220 *кг/м*³. Добавка Т является ускорителем твердения и способствует быстрому загустеванию растворных и бетонных смесей. Скорость загустевания зависит от кол-ва введенной добавки и состава цемента. М. Степанова

47634. **Активизация твердения бетона в летних и зимних условиях на заводах сборного бетона для гидромелиоративного строительства. Кочнев Ю. И.**, Тр. Саратовск. ин-та механиз. с. х., 1957, вып. 11, ч. I, 198—208

Изучалось влияние хлорной извести (ХИ) на твердение бетона в нормальных условиях и при пониженных т-рах. Опыты производились с бетоном на пуццолановом портланд-цементе. Бетон, приготовленный на водн. вытяжке ХИ, имеет в 3-суточном возрасте прочность на 63% больше, чем бетон с добавкой $CaCl_2$. Как в позднем, так и в ранних периодах нарастание прочности идет с заметным опережением. ХИ является хорошей противоморозийной добавкой для пуццоланового портланд-цемента при т-рах от 0 до —15° и для портланд-цемента от 0 до 25°. М. Степанова

47635. **Значение добавок в строительстве при низких температурах. Менг** (Die Bedeutung von Zusätzen für das Bauen bei tiefen Temperaturen. Meng W. von), Beton, 1957, 7, № 11, 343—346 (нем.; рез. англ., франц.)

47636. **Изучение морозостойкости бетона с воздухововлекающими добавками. Аоки, Судзукава, Фудзимото**, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 200—206 (японск.)

47637. **Опытные работы по офактуриванию крупных блоков. Бельтюков К. Г.**, Новое в строит. технике, вып. 12, 1957, 53—64

При проведении опытных работ применялись следующие материалы: белый портланд-цемент Таузского и Щуровского з-дов марки 300 и 400, обычный портланд-цемент марки 300, красители, песок, щебень гранитный, мраморная крошка, дробленый известняк

и другие каменные породы крупностью 5—10 *мм*. Изготовлялись в производственных условиях офактуренные панели размером 1500 × 1800 × 250 *мм*, а также многопустотные блоки с фактурным слоем. Установлено, что жесткопластичная консистенция декоративной смеси должна иметь осадку конуса 1—3 *см*. Фактурный слой должен иметь $\sigma_{сж}$ декоративного р-ра 100—125 *кг/см²* и $\sigma_{сж}$ декоративного бетона 150—175 *кг/см²*; морозостойкость фактурного слоя 35—50 циклов и водопоглощение 12—15% (по весу). Толщина этого слоя 15—20 *см*. Л. Плотников

47638. Исправление к статье: «Соображения о выборе размеров бетонных плит» (Errata.—), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 29, № 6, Part 2, V (англ.) К РЖХим, 1957, 55193.

47639. Закономерности в структурно-механических свойствах асфальтового бетона. Рыбьев И. А., Сб. тр. Всес. заочн. инж.-строит. ин-та, 1957, 1, 78—95

Изучались закономерности изменения структурно-механич. свойств и, в первую очередь, прочности двухкомпонентных и более сложных асфальтовых систем. Предложен ряд ф-л для определения прочности асфальтового вяжущего в-ва и асфальтового бетона. И. Смирнова

47640. Подбор состава бетона для дорожных покрытий. Лауэр (Design of concrete pavement mixes. Lauer L. R.), Roads and Engng Constr., 1957, 95, № 10, 158, 160, 162 (англ.)

Подбор состава бетона для дорожных покрытий должен предварительно проводиться в лабор. условиях, включая определение прочности при изгибе заполнителя, определение соотношения между различными фракциями заполнителя, а также определение его уд. веса и абсорбционной способности. Первоначально должно быть установлено В/Ц. При строительстве бетонных дорог в суровых условиях Канады В/Ц находится в пределах 0,45—0,50. Объем воздуха, вовлеченного в бетонную смесь для покрытия дорог 4—6% от объема бетона. В. Горшков

47641. Развитие предварительно напряженного железобетона.— (Developments in prestressed concrete. A review prepared by the Prestressed Concrete Development Committee.—), Proc. Instn Civil Engrs, 1957, 8, Nov., 293—322 (англ.)

47642. Бетон и железобетон в гидроэнергетическом строительстве. Милославский Н. М., Бетон и железобетон, 1957, № 11, 437—447

47643. Влияние удельной поверхности и пустотности мелкозернистых песков на свойства строительных растворов. Ступаков Г. И., Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3. Ташкент, 1957, 111—121

47644. Улучшение свойств строительного раствора и бетона на мелкозернистом песке добавкой водной вытяжки мыльного корня. Гречишкина З. А., Материалы по производит. силам Узбекистана, вып. 3. Ташкент, 1957, 123—133

47645. Влияние возраста на прочность кладочных растворов, изготовленных на местном вяжущем из мелового мергеля месторождения Иеся. Кивилша (Mūryjamų jų skiedinių su rišamąja medžiaga iš jiesios kreidos mergelio atsparumo kitimas laikui bėgant. Kivilša J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 7, 129—136 (лит.; рез. русск.)

Результаты исследований показывают, что в начальный период твердения (до 14—28 дней) образцы воздушного твердения дают бóльшую прочность, чем образцы, хранившиеся в воде. В последующий период наблюдается обратное явление. Это объясняется специфич. свойствами местного вяжущего в-ва. Исследования показывают, что «жирность» р-ра и отсос воды из р-ра кирпичом не оказывают заметного влияния на характер роста прочности, но влияют на абс. величину ее. Приводятся данные для подсчета относительной прочности р-ра в возрасте до 180 дней при воздушном и водн. твердении. Из резюме автора

47646. Магнезиальный раствор. Шульминский (El mortero magnésico. Szulminski Iur), Construcciones, 1957, 13, № 2, 47—52 (исп.)

Описаны свойства магнезиального цемента и р-ров, приготовляемых на его основе. И. Крауз

47647. Об упрочнении осадочных образований. Шварц (Von der Verfestigung sedimentärer Bildungen. Schwarz F.), Silikattechnik, 1957, 8, № 10, 418—422 (нем.; рез. англ., русск.)

Причиной упрочнения осадочных пород, строительных р-ров, бетонов и т. д. является образование ионогенных водн. соединений. Рассмотрено влияние среды, радиуса ионов и координации на свойства этих соединений. Б. Варшал

47648. Минеральная вата как структурообразующий материал в минераловатно-асбестовом шифере и в легких волокнистых бетонах. Горяйнов К. Э. В сб.: Бетоны и растворы. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 19—48

Изучено влияние воды, извести и продуктов гидратации портланд-цемента на нити минер. ваты (МВ). В результате выполненных опытов сформулированы следующие требования к МВ. По хим. составу МВ должна быть кислой, $M_k = SiO_2 + Al_2O_3/CaO + MgO \geqslant \geqslant 1{,}4$. Силикатный модуль должен удовлетворять требованию $SiO_2/Al_2O_3 \geqslant 5(1 - M_k - 1/1{,}4)$. Содержание щелочей ($Na_2O$ и K_2O) должно быть таково, чтобы величина выщелачиваемости МВ после 8-часового кипячения не превышала 0,4%. Диаметр нитей МВ ⩾6 μ. МВ, очищ. от корольков, за 1 месяц должна поглощать известь из водн. р-ра не более 7 *мг* CaO на 1 *г*, за 3 месяца — не более 30 *мг* CaO на 1 *г*. Предел прочности при сжатии пластичных образцов 2 × 2 × 2 *см*, изготовленных из смеси 75 вес. ч. МВ и 25 вес. ч. цемента и хранившихся 1—3 месяца в воде, должен составлять не более 0,7—1,5 прочности кубиков, изготовленных из 75 вес. ч. молотого кварцевого песка и 25 вес. ч. цемента. Содержание в МВ корольков диам. > 0,5 *мм* допускается не более 3%, а всех неволокнистых включений — не более 10%. Б. Варшал

47649. Прогрессивная технология изготовления шифера. Микайла М., Синушас А., Бельские В., Бальтрушайтене Б., Строит. материалы, 1957, № 11, 14—16

Описан опыт освоения технологии изготовления шифера автоклавным способом на песчанистом цементе. Способ позволяет сэкономить до 40—45% клинкера и сократить сроки твердения изделий с 5—7 суток до 14—16 час. Д. Шапиро

47650. Новая машина для обминания асбеста. Щетинина К. А., Информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та по машинам для пром-сти строит. материалов, 1957, № 3-4, 22—23

47651 К. Строительные материалы низовьев Аму-Дарьи. (Материалы по производительным силам Узбекистана, вып. 3). Ташкент, АН УзбССР, 1957, 259 стр., 18 р. 65 к.

47652 К. Технология цемента и бетона. Т. 1. Материалы для бетона. Блэнкс Р., Кеннеди Г. Перев. с англ. М., Промстройиздат, 1957, 327 стр., илл., 16 руб.

47653 К. Армированный бетон. Изд. 3-е. Янг (Reinforced concrete, 3rd ed. Young John McHardy.

London, C. Lockwood, 1957, IX, 121 pp., ill., 12 sh. 6 d.) (англ.)

47654 Д. **Исследование состава цемента и давления пара для бетона автоклавного твердения. Малинина** Л. А. Автореф. дис. канд. техн. н., Н.-и. ин-т бетона и железобетона Акад. стр-ва и архитект. СССР, М., 1958

47655 С. **Гипс полуводный, строительный и формовочный** (Gips prażony półwodny budowlany i modelowy). Польск. стандарт В — 30310, 1957 (польск.)

47656 С. **Цемент глиноземистый** (Cementy. Cement hlinitanový). Чехосл. стандарт 722123, 1957 (чешск.)

47657 С. **Испытание бетона на водопроницаемость** (Badanie wodoszczelności betonu). Польск. стандарт В — 06252, 1957 (польск.)

47658 П. **Теплоноситель для шахтных печей по обжигу извести или доломита. Эйген** (Wärmeträger für Kalk- oder Dolomitschachtöfen. Eigen Hans). Пат. ФРГ 1008187, 17.10.57

Патентуются теплоносители для шахтных печей, загружаемые в печь вместе с сырьем и выгружаемые из печи вместе с обожженным продуктом, отличающиеся тем, что они могут отделяться от обожженного продукта магнитным сепаратором. Е. Штейн

47659 П. **Смесь для производства магнезиального основания под полы. Якубейт** (Mischung zur Herstellung von magnesitgebundenen Estrichen (Unterböden) von Fußböden. Jakubeit Franz) [Willy Maur]. Пат. ФРГ 966977, 19.09.57

Способ отличается тем, что магнезиальное основание, кроме магнезита и р-ра хлористого магния, содержит волокнистые и нитевидные в-ва, получаемые при разрыве тканевых прокладок из резинового утиля (в особенности резиновых шин). Г. Копелянский

47660 П. **Гипсовые панели с трещиноустойчивыми краями. Гибсон** (Gypsum boards having crack resistant edge portions. Gibson Oliver E.) [United States Gypsum Co.]. Пат. США 2749263, 5.06.56

Патентуется конструкция панелей, состоящая из жесткого гипсового сердечника однородной толщины, заключенного в волокнистые листы, из которых один перекрывает одну большую плоскость и два противолежащих ребра. 2-й лист накладывается на другую большую плоскость и перекрывает конец 1-го листа. И. Смирнова

47661 П. **Огнеупорный цемент. Уэйдман** (Refractory cement. Weidman Verne Wesley) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2773776, 11.12.56

Патентуется состав огнеупорного химически стойкого цемента с отношением вяжущего к наполнителю плюс ускоритель схватывания 1 : 4 по весу. В качестве вяжущего предложен водн. р-р жидкого стекла, в качестве наполнителя — кристаллич. циркон, состоящий наполовину из зерен следующего размера: $\frac{1}{3}$ — от 0,18 до 0,08 *мм*, $\frac{1}{3}$ — от 0,08 до 0,07 *мм*, $\frac{1}{3}$ < 0,07 *мм* и наполовину из зерен < 0,04 *мм*. Ускорителем схватывания является кремнефтористый Na в кол-ве $1\frac{1}{2}$—2%. Дозировка жидкого стекла 180 *мл* на 1 *кг* наполнителя плюс ускоритель. Б. Левман

47662 П. **Способ производства воздухововлекающих добавок для раствора и бетона. Брандт** (Verfahren zur Herstellung von luftporenbildenden Zusatzmitteln für Mörtel und Beton. Brandt Karl). Пат. ФРГ 967188, 17.10.57

Способ отличается тем, что природные смолы, смоляные к-ты или смоляные масла подвергаются окислению широко распространенными окислителями, преимущественно перекисями или перекисными соединениями. Г. Копелянский

47663 П. **Состав для придания водонепроницаемости тонким пескам. Карон** (Produit pour l'étanchement des sables fins. Caron Claude) [Soletanche (Entreprise de Fondations et Travaux Hydrauliques)]. Франц. пат. 1128633, 8.01.57

Предлагается состав для придания водонепроницаемости тонким пескам с зернами 0,1—0,2 *мм*, состоящий из бентонита, разведенного в воде, к которой добавлено ~1% пептизатора (напр., щел. или щел.-зем. лигносульфонаты или щел. фосфаты). Напр., 10 *кг* бентонита разбалтывают в 100 *л* воды и добавляют 1 *кг* пирофосфата Na; в этот состав можно вводить любые в-ва с размером частиц < 1 μ, напр., силикаты или органич. коллоиды. В. Злочевский

47664 П. **Изготовление труб из асбоцемента с пористыми стенками. Нагаи Йосио, Танабэ Киёси** [Нихон этанитто пайпу кабусики кайся]. Японск. пат. 2340, 29.03.56

Способ отличается применением вала с сеткой для получения пленки с добавлением к тонкому слою асбоцементной массы порошка соответствующего материала. М. Гусев

См. также: Определение CaO в негашеной извести 46383. Анализ кальцитов, доломитов и магнезитов 46425. Автоматич. регулирование вращающихся печей 47090. Защита железобетона от коррозии 47154.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

47665. **Получение чистого ксенона. Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В.,** Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 5—13

Приведены расчетные и опытные данные по получению чистого Xe методами адсорбции и фракционированной дистилляции. Насыщение активированного угля марки АГ-2 осуществлялось методом динамич. адсорбции при т-ре от —40 до —60°; емкость сорбента составляет 80—100 *нсм³/г* в зависимости от состава исходной смеси. Полная однократная десорбция адсорбированной фазы дает продукт, содержащий 70—80% Xe. Для получения чистого Xe применена фракционированная десорбция, при этом достигнута удовлетворительная чистота продукта и степень извлечения 80—85%. Так как фракционированное испарение исходной смеси (93% Kr и 7% Xe) не связано с существенными потерями Xe, то целесообразно в процессе газификации смеси испарить 60—65% жидкой смеси и только остаточное ее кол-во направить в установку для адсорбционного разделения. Показано, что ректификационный метод обеспечивает более четкое разделение Kr-Xe-смеси и повышенную степень извлечения чистого Xe, но он более сложен. А. Ровинский

47666. **Применение низких температур для разделения и очистки газов. Мак-Кинли** (New separation tool-low temperature. McKinley Clyde), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 12, 201—207 (англ.)

Приведены данные о произ-ве C_2H_2, CO, O_2, He, Ar и N_2 методом глубокого охлаждения за период 1925—1956 гг. и схемы установок: для разделения воздуха с получением N_2, O_2, Ar; промывки H_2 жидким N_2; выделения He из природных газов. Н. Кельцев

47667. **Насос и газификатор для жидкого азота. Блейл, Кросби, Кендалл** (Liquid nitrogen pump and vaporizer. Bleyle G. A., Jr, Crosby H. W., Kendall R. E.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 12, 1955—1958 (англ.)

Изготовлен и испытан погружной вертикальный плунжерный насос для подачи жидкого N_2 под давл. 700 *кг/см²* и последующей его газификации в кол-ве 8,4 *нм³/час*. Привод насоса гидравлический или пневматический, обеспечивающий 12 двойных ходов в минуту. Внутренний диам. цилиндра 19 *мм*, ход плунжера 75 *мм*, длина сальника 127 *мм*, диам. набивки 32 *мм*. Впускной и выпускной клапаны шариковые с посадкой шариков под действием собственного веса; их диам. 6 *мм*. В результате испытаний нескольких разновидностей сальниковой набивки выбрана набивка в виде чередующихся колец из графитированного прессованного тефлона и тефлоновых шайб толщиной 3 *мм*, которая после испытаний в течение 100 час. оказалась в хорошем состоянии. Установлено, что объемный к. п. д. насоса достигает 0,85 (отношение объема засасываемого жидкого N_2 к описываемому объему). Расход сжатого воздуха давл. 9,5 *ати* для привода составляет ~34 *нм³/час*. Газификатор выполнен из трубки нержавеющей стали, которая навита на отрезок прямой трубы, служащей для прохода греющей воды. При расходе воды 2,25 *м³/час* обледеневает лишь на 25% поверхности газификатора. Ю. Петровский

47668. Аппарат для охлаждения воды с применением N_2. Кибе, Коацу гасу кёкайси, J. Soc. High Pressure Gas Ind., 1956, **20**, № 1, 2—6 (японск.)

Для охлаждения воздуха, сжатого в турбокомпрессоре до давл. 6,2 *ата* и направляющегося в воздухоразделительную установку, применена промывная насадочная колонна, в которой осуществляется контактирование воздуха и воды. Для охлаждения циркуляционной воды используется сухой N_2, выходящий из установки, который поступает в другую насадочную колонну, где взаимодействует с водой, осуществляя испарительное охлаждение последней. Рассмотрены процессы, протекающие в обеих промывных колоннах, и приведены данные, характеризующие достигаемый эффект в различных условиях. Система особенно целесообразна для районов с жарким климатом и недостатком воды. Ю. Петровский

47669. Хранение и транспорт ожиженных газов. Ривойра, Массая (Nuovi procedimenti per l'immagazzinamento ed il trasporto dei gas liquefatti a bassa temperatura. Rivoira Franco, Massaia Mario), Arco e gas, 1957, **7**, № 1-2, 4—7 (итал.)

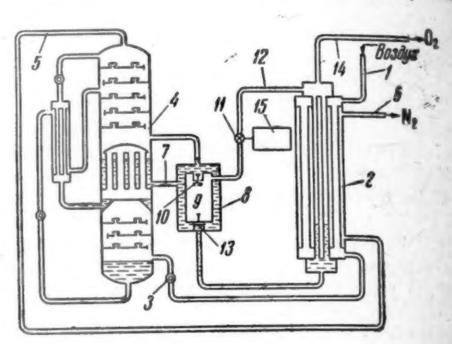
Описана техника ожижения промышленных газов, их хранения и транспорта при низких т-рах. К. Зарембо

47670. Исследование процесса окисления растворов моноэтаноламина. Попова К., Холодильная техника, 1956, № 4, 61—65

Изучены потери моноэтаноламина (М) в результате окисления его кислородом воздуха и влияние продуктов окисления на вспенивание и другие свойства р-ров М и на эффективность поглощения CO_2 в процессе произ-ва сухого льда и жидкой CO_2. Водн. р-ры М различной конц-ии подвергали окислению продуванием р-ра, нагретого до 100°, воздухом с добавкой и без добавки SO_2, H_2S, а также чистым O_2. Окисление кислородом воздуха приводит к потере ~2 *г/л* М; добавка SO_2 и H_2S увеличивает потери М за счет хим. связывания его; окисление чистым O_2 снизило исходную конц-ию М на 23% (за 160 час.). Пропускание 100 *л/час* дымовых газов в течение 160 час. снизило конц-ию М на 3,9 *г/л*; это соответствует потерям М от окисления в заводских условиях ~2,05 *кг/т* сухого льда. Коэф. абсорбции CO_2 р-ром М при окислении O_2 воздуха снизился на 14%, с добавками SO_2 и H_2S — на 19%, а при чистом O_2 — на 50%. А. Мамет

47671 П. Система газификации ожиженных газов под давлением. Шанли (Liquefied gas pressurizing systems. Shanley James J.). **Пат. США** 2772545, 4.12.56

Описывается устройство для газификации жидкого O_2, полученного в процессе разделения воздуха (В), отличающееся отсутствием плунжерного насоса. Сжатый и очищ. В по линии *1* поступает в теплообменник *2*, а оттуда через дроссельный вентиль *3* в аппарат двойной ректификации *4*, где осуществляется ректификация В с получением O_2 и N_2. Газообразный N_2



из *4* по линии *5* поступает в *2*, откуда выводится по линии *6*. Жидкий O_2 по линии *7* поступает в резервуар *8*; верхнее днище *8* ниже уровня жидкого O_2 в межтрубном пространстве конденсатора аппарата *4*, а нижнее днище — выше нижнего конца *2*. Внутри *8* размещен цилиндр *9*, выполненный из нержавеющей стали, латуни или меди и рассчитанный на внутреннее избыточное давление, соответствующее давлению в емкостях, заполняемых газообразным O_2. В тот момент, когда давление в *9* ниже, чем в верхней колонне аппарата *4*, клапан *10* открывается под влиянием разности давлений, и жидкий O_2 заполняет *9*, после чего открывается автоматич. вентиль *11* на линии *12*, связывающей *9* с кислородной секцией *2*, находящейся под высоким давлением: давление в *9* и *2* выравнивается, под давлением гидростатич. столба жидкого O_2 открывается клапан *13* и происходит перетекание жидкого O_2 в *2*, после чего *11* закрывается. Газообразный теплый O_2 из *2*, заполнивший *9*, начинает охлаждаться, вследствие чего давление в *9* уменьшается и *13* закрывается; дальнейшее охлаждение O_2 в *9* приводит к уменьшению давления до величины, меньшей, чем в верхней колонне аппарата *4*, что вызывает открытие *10* и повторение цикла. Испарение и нагревание O_2 под давлением происходит в *2*, откуда O_2 выводится по линии *14*. Работа *11* регулируется таймером *15*. Ю. Петровский

47672 П. Теплообменник газоразделительной установки. Окано Сигео [Кабусики Кайся Кобе Сейкосйо]. Японск. пат. 9311, 21.12.55

Патентуются конструктивные модификации регенераторов и рекуперативных пластинчатых теплообменников установок для разделения воздуха методом глубокого охлаждения. Ю. Петровский

47673 П. Регенеративный аппарат с адсорбентом в качестве насадочного материала для фильтрования ожиженных газов. Окана Сигэо [Кабусики кайся Кобэ сэйкосё]. Японск. пат. 2460, 4.04.56

Установка для фильтрации жидкого кислорода от возможных примесей (углеводороды, углекислота) состоит из двух попеременно работающих фильтров, отличающихся наличием между слоями фильтрующего материала патрона, заполненного гранулированным адсорбентом. А. Ровинский

См. также: Автоматическое регулирование установок для разделения воздуха 47087.

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 47674—49243 № 14 25 июля 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

47674. **Развитие нефтехимии во Франции и в других странах.** Бак (Développement de la chimie du pétrole en France et dans le monde. Bach Gérard), Usine nouvelle, 1957, Num. spéc., printemps, 159—161, 163, 165, 167—169 (франц.)

Обзор развития нефтехимии и получения хим. продуктов из нефти в различных странах мира.

Г. Марголина

47675. **Неполное окисление метано-пропановых смесей.** **Гудков С. Ф., Федулова В. П.,** Газ. пром-сть, 1957, № 9, 32—39

Изучался процесс неполного каталитич. окисления смеси CH_4 (I) и C_3H_8 (II) в лабор. условиях и на опытной установке. Лабор. реактором служила кварцевая трубка диам. 14 *мм*, заполненная кусочками фарфора, обработанными тетраборатом К. Исходные смеси (С) получались смешением технич. II с природным газом, содержащим 98—99% I. Окисление проводилось кислородом воздуха в присутствии 0,2—0,3% окислов азота. Влияние т-ры на процесс окисления бинарной С (80% I и 20% II) изучалось при 500—700° и скорости газового потока 1050 *мл/мин*; отношение углеводорода воздух = 1 : 2, содержание O_2 в исходной С 13,8%. Показано, что совместное присутствие I и II оказывает взаимное влияние на глубину превращения каждого из них. Наличие в С II увеличивает глубину превращения I, глубина превращения II при этом уменьшается. Суммарная скорость полного превращения С изменяется непропорционально содержанию в ней отдельных компонентов. Наиболее заметно увеличивается скорость превращения бинарной С при содержании в ней 20—25% II. При окислении С, содержащей более 20—25% II, наблюдается аддитивность в образовании промежуточного продукта р-ции CH_2O. Работа, проведенная на опытной установке производительностью 150 *м³/час* газо-воздушной С с реактором диам. 500 *мм* с объемом 29 *л* в условиях, близких к адиабатическим, подтвердила результаты лабор. исследований. При окислении С (80% I и 20% II) на опытной установке выход CH_2O за один проход через реактор составил 4,4% (в расчете на углеводороды, что в 1,8 раза больше выхода CH_2O, полученного при окислении I).

Г. Марголина

47676. **Исследование процесса окисления пропана кислородом воздуха в присутствии окиси азота.** **Бейдер С. Я.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та природн. газов, 1958, вып. 3 (II), 152—160

Исследование р-ции окисления C_3H_8 (I) под атмосферным давлением в присутствии NO проводилось на жидком газе с 81—90% I. Установлено, что NO катализирует процесс окисления I и смещает р-цию в область более низких т-р; оптимальная т-ра процесса 700°, оптимальная конц-ия NO 0,3%. С увеличением времени контакта реагирующих газов выход CH_2O повышался, а CH_3OH снижался. Максим. выход CH_2O достигался при времени контакта 0,1—0,15 сек. и повышался с увеличением кол-ва O_2 в исходной смеси. Выход CH_2O, достигнутый прямым окислением I за один проход в расчете на С исходного сырья, в ~3 раза больше, чем при окислении CH_4. Процесс окисления I характеризуется двумя параллельно протекающими р-циями; одна из них приводит к образованию CH_2O, CH_3OH, CO и H_2O (окислительное направление), а другая — к образованию CH_4, C_2H_4, C_3H_6 и H_2 (направление окислительного дегидрирования).

Из резюме авторов

47677. **Глубокое хлорирование пропана на движущемся контакте.** **Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Ильина Д. Е.,** Докл. АН СССР, 1957, 16, № 5, 800—803

На модельной установке проведены опыты по хлорированию пропана (I) с движущимся теплоносителем. I самотеком из сепаратора через регенератор и реактор движется со скоростью, определяемой производительностью питателя-шнека. Далее I поступает в воронку пневмотранспорта и затем снова в сепаратор. Выжигание кокса осуществляется подаваемыми в регенератор топочными газами. Теплоносителем служил муллит с диаметром гранул 3—5 *мм*. I и хлор подавали в нижнюю часть реактора, хлор в 2 или 3 ступени. Продукты р-ции отсасывались сверху через шариковый холодильник, где высококипящие компоненты конденсировались, проходили колонку, орошаемую водой, для отмывки HCl и колонку, орошаемую 20%-ным р-ром KOH, для поглощения свободного Cl_2 и через дрексели с р-ром KJ и H_2SO_4, поступали на конденсацию в ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда и ацетона. Т-ра опыта 360—395°, объемная скорость 60—180 $час^{-1}$. Изменение отношения кол-в хлора и I от 2,1 до 2,38 при относительно высоких объемных скоростях приводит к увеличению выхода ди- и трихлорпроизводных от 68—73 до 80—81%. Присутствие O_2 не мешает проведению процесса хлорирования. Результаты проведенных опытов подтвердили значение процесса для более глубокого хлорирования I и использования продуктов р-ции для деструктивного хлорирования с целью получения CCl_4 и тетрахлорэтилена.

М. Пасманик

47678. Получение этилового эфира ортомуравьиной кислоты. Бэрбулеску, Адлеф (Preparea ortoformiatului de etil. Bărbulescu N., Adlef W.), Rev. chim., 1957, 8, № 9, 605—606 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Этиловый эфир ортомуравьиной к-ты (I) получают на усовершенствованной лабор. установке непрерывного действия при р-ции $CHCl_3$ с C_2H_5ONa. Высокий выход I (61% на Na) обеспечивается миним. контактом абс. спирта с атмосферной влагой и устранением действия металлич. Na на уже образовавшийся I. Приведен рисунок установки. Г. Маркус

47679. Каталитический аммонолиз спиртов при высоких давлениях. Кришнамуртхи, Рао (High pressure catalytic ammonolysis of alcohols. Krishnamurthy V. A., Rao M. R.), J. Indian Inst. Sci., 1957, AB39, № 2, A138—A160 (англ.)

В целях определения выходов аминов (I) и механизма их образования изучены р-ции каталитич. аммонолиза спиртов (II) при повышенных и атмосферном давлениях. В качестве катализаторов (К) применялась Al_2O_3 и ее композиции с активирующими добавками Fe_2O_3, ThO_2, ZrO_2 или MoO_3, а также SiO_2. Описаны применявшаяся аппаратура и методы анализа продуктов р-ции. Оптимальные условия р-ции установлены опытами аммонолиза C_4H_9OH на Al_2O_3. При мол. соотношении $NH_3 : C_4H_9OH = 2{,}37$ выход I возрастает с повышением т-ры до 300° (максим. выход I 12,8%), после чего наблюдается прогрессирующее образование углеводородов (УВ) и снижение выходов I. При оптимальном соотношении $NH_3 : C_4H_9OH = 6$ выход I составляет 30,53%. Р-ция протекает весьма быстро в первые 30 мин. (образуется ~13% I) и в основном проходит в течение последующих 2 час.; наблюдаемое постоянство давления (~21 *ати*) указывает на отсутствие образования УВ и разложения I. Вода в исходном C_4H_9OH значительно снижает выход I; однако УВ в ее присутствии не образуются. С повышением давления в реакционной смеси (введение H_2 или N_2) превращение C_4H_9OH в I понижается. Исследована зависимость активности различных К от способа получения, активирующих добавок и объема К. Степень превращения II в I от длины углеродной цепи II не зависит. Опытами аммонолиза $CH_2{=}CH_2$, $(C_2H_5)_2O$ и некоторых алициклич. соединений показано, что аммонолиз не идет через промежуточное образование олефинов. Предложен ионный механизм р-ции, причем ион карбония, реагирующий с NH_3, получается при отрыве —OH от II путем образования комплекса с Al_2O_3 (или с другим К). О. Чернцов

47680. Получение мономеров для полиамидных смол. Зильберман Е. Н., Хим. пром-сть, 1957, № 5, 268—272

Обзор. Библ. 27 назв. З. Н.

47681. Синтез некоторых органических веществ при помощи тихого электрического разряда. Часть 8. Приготовление смеси циклогексанола и циклогексанона из циклогексана и воздуха при помощи тихого электрического разряда; укрупненные опыты с использованием полузаводской установки. Сугино, Иноуэ, Вакабаяси, Мацуда (Sugino Kiichiro, Inoue Eiichi, Wakabayashi Tohru, Matsuda Tsuneo), Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, 25, № 2, 70—74, E16—E17 (японск.; рез. англ.)

Проверено получение смеси циклогексанола (I) и циклогексанона (II) окислением циклогексана (III) воздухом в тихом электрич. разряде на полузаводской установке (приведены схемы и краткое описание аппаратуры) производительностью 65 *г/час*. Процесс проводили при 14—27° и обычном давлении; напряжение разряда 20 *кв*. При скорости подачи III 1—2 *л/мин* конверсия составляла 51—98%, а выход смеси I и II 57—66% (на израсходованный III); при скорости подачи III 5—10 *л/мин* конверсия 17—33%, однако выход I и II повышался до 71—82%. Расход электроэнергии 26 *кв/кг*. Содержание II в смеси в среднем 34—41%. Сведен материальный баланс процесса с точностью ±2%. Часть 7 см. РЖХим, 1957, 11664. Л. Яновская

47682. Способ одновременного получения бензола и циклогексана при каталитической ароматизации. Николеску, Попеску (Procedeu pentru obținerea simultană a benzenului şi ciclohexanului prin aromatizare catalitică. Nicolescu I. V., Popescu Alexe), An. Univ. «C. J. Parhon». Ser. ştiinț. natur., 1957, № 15, 93—96 (рум.; рез. русск., франц.)

Бензол (I) и циклогексан (II) получают при каталитич. ароматизации бензиновых фракций (БФ) путем платформинга, причем образующиеся газы, содержащие 75—85% H_2, используют для параллельной каталитич. гидрогенизации чистого I или непосредственного продукта ароматизации БФ. Опыты проводили с БФ, выкипающей в интервале 66—90° и содержащей (в %) парафинов 38, нафтенов 58, ароматич. соединений 4; продукт ароматизации содержал (в %) ароматич. соединений 52, нафтенов 8, парафинов 40. Оптимальные условия для промышленной гидрогенизации I: т-ра 160°; катализатор из 56% Ni и 44% SiO_2; давл. 8—10 *атм*; объемная скорость 0,5—1; мол. отношение газов к I 1,5—2 : 1; выход II 100%. Характеристика полученного II: d^{20} 0,7790; n_E 1,4260; анилиновая точка 31,0; т. кип. 80—81,5°. При гидрогенизации I-содержащих фракций получают фракции, содержащие ~50% II, при выходе II 100%. Г. Маркус

47683. Получение *м*-трифторметилфенилметилдихлорсилана. Клебанский А. Л., Пономарев А. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 535—536

$CH_3(м\text{-}CF_3C_6H_4)SiCl_2$ (I) получен, исходя из $CF_3C_6H_5$, который бромируют в присутствии восстановленного Fe до *м*-$BrC_6H_4CF_3$ (II) и переводят в *м*-$MgBrC_6H_4CF_3$ (выход 85—90%). К 6-кратному избытку CH_3SiCl_3 (598 *г*) при 45—50° в течение 12 час. добавляется в атм. N_2 *м*-$MgBrC_6H_4CF_3$ (из 150 *г* II) с последующим перемешиванием 12 час. при 45—50°. Затем р-р фильтруют при комнатной т-ре и эфир отгоняют. Выход I 64,2% (на загруженный *м*-$BrC_6H_4CF_3$), т. кип. 115—116°/50 *мм*, $n^{25}D$ 1,4654; d_4^{25} 1,3385; гидролизующийся Cl 27,38%. Проведен согидролиз I с $(CH_3)_2SiCl_2$: к смеси 90 *г* (90 мол.%) $(CH_3)_2SiCl_2$ и 20 *г* (10 мол.%) I в 300 *мл* эфира при 10° и интенсивном перемешивании добавляют за 1,5 часа 350 *мл* воды. После промывки водой масляного слоя и отгонки эфира в вакууме выделено 62 *г* гидролизата: d_4^{20} 1,0384; $n^{20}D$ 1,4143; мол. в. 531; OH — 2,46%. Э. Гашников

47684 П. Способ получения винильных соединений. Бёме, Хеллер (Verfahren zur Herstellung von Vinylverbindungen. Böhme Horst, Heller Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 952802, 22.11.56

Соединения ф-лы $R{-}X{-}CH{=}CH_2$, где R — ароматич. радикал и X — группы $-C{=}O$ или $=SO_2$, получают действием щел. агентов на соединения ф-лы $[R{-}X{-}CH_2{-}CH_2{-}S(R')R'']^{+}Z^{-}$, где R′ и R″ — алифатич. и аралифатич. радикалы и Z — кислотный остаток. Р-ция идет с отщеплением диалкилсульфида на холоду или при умеренном нагревании. Процесс может быть использован для закрепления водорастворимого сульфониевого красителя, переходящего под действием щелочи непосредственно на ткани в нерастворимое винилсульфоновое соединение. 1,086 *г* бромистого диметил-β-бензоилэтилсульфония (I), раство-

ренного в 50 *мл* воды, разлагают 51,4 *мл* 0,1 н. NaOH и нагревают в токе N_2 в течение 0,5 часа при 60°, затем встряхивают с $CHCl_3$ и экстракт сушат над $CaCl_2$. После отгонки $CHCl_3$ остается легко полимеризующееся слабо окрашенное масло. 2,354 *г* **I** разлагают в перегонной колбе с 8,6 *мл* 1 н. NaOH и перегоняют с водяным паром до тех пор, пока смесь продукта разложения и охлажденного $CHCl_3$, в который ведется прием дистиллята, не станет прозрачной. После отгонки $CHCl_3$ получают окрашенное масло. Выход 79%. 1,971 *г* I растворяют в 20 *мл* воды и 50 *мл* CCl_4 и титруют 0,1 н. NaOH по фенолфталеину, экстрагируют CCl_4, сушат, отгоняют р-ритель; выход 96%. Аналогично из 1,341 *г* бромистого диметил-β-фенилсульфонилэтилсульфонийбромида, растворенного в 50 *мл* воды и 43,1 *мл* 0,1 н. NaOH, получают после 3-час. нагревания при 50° фенилвинилсульфон; выход 83%. Л. Макарова

47685 П. **Получение тетрамера пропилена.** **Кунрёйтер** (Propylene tetramer production. Kunreuther Frederick) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 519269, 6.12.55

Пропиленовую фракцию, содержащую значительное кол-во пропилена (I) и 0,1—0,2% воды, вводят в зону р-ции в ряде отдельных точек, расположенных по длине этой зоны (катализатор р-ции H_3PO_4, т-ра 235—275°, давл. 25—140 *ат*), отделяют первую фракцию полимера, состоящую из тетрамера **I**, и вторую, состоящую из более низких полимеров **I**. По крайней мере часть второй фракции возвращают в зону р-ции в кол-ве, достаточном для обеспечения соотношения между низшими полимерами и **I** от 4 : 1 до 14 : 1, предпочтительно 6 : 1 — 10 : 1, во всех точках ввода этой второй фракции. В. Пахомов

47686 П. **Хлорирование насыщенных углеводородов.** **Пайнс** (Chlorination of saturated hydrocarbons. Pines Herman) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2744940, 8.05.56

Монохлорзамещенные алкилциклопарафины, у которых атом Cl и алкильная группа находятся у одного и того же атома C, получают р-цией алкилциклопарафинов, имеющих третичный атом C, с выполняющими роль переносчиков Cl (ПХ) хлоралканами или олефинами, имеющими разветвленную углеродную цепь и HCl (газ), в присутствии катализатора 92—100%-ной H_2SO_4 или фосфорных к-т (H_3PO_4, $H_4P_2O_7$ и др.). Как ПХ можно применять также некоторые спирты, простые и сложные эфиры, которые могут образовывать промежуточные соединения, действующие аналогично. Смесь 38 *г* метилциклогексана (I) и 37 *г* 96%-ной H_2SO_4 насыщают при 2° при размешивании сухим HCl (газ), вводят в течение 1 часа при т-ре <10° 53 *г* изобутилена (**II**), продолжают пропускание HCl, отделяют продукт р-ции от слоя H_2SO_4, промывают водой и р-ром NaOH, сушат и перегонкой выделяют 31 *г* неизмененного **II** и 8 *г* 1-метил-1-хлорциклогексана (III); *трет*-бутилхлорид (**IV**) образуется в процессе р-ции в кол-ве 45 мол.% от загруженного II. При 0° **IV** реагирует с **I** в присутствии 96%-ной H_2SO_4 и HCl (газ) медленно: через 18 час. только 23% IV образуют III; при полном использовании **IV** выход III 47%; при 24—29° за 2 часа выход **III** составляет 34 мол.%. на загруженный или 38 мол.% на прореагировавший IV. В тех же условиях из 1,4-диметилциклогексана и IV в присутствии HCl образуется 42% 1,4-диметил-1-хлорциклогексана, а в отсутствие HCl 36%; при замене **IV** на изопрендигидрохлорид выход составляет 9 мол.%. О. Черноцов

47687 П. **Новый метод получения хлорфторметанов из фосгена и фторида металла.** **Мьюттертис** (New process for preparing chlorofluoro methanes from phosgene and a metal fluoride. Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2757214, 31.07.56

Пергалоидметаны, содержащие ⩾ 1 атома F, причем другой галоид Cl, получают взаимодействием фосгена или смеси CO и Cl_2 с неорганич. фторидом в присутствии небольшого (1—5 мол.%) кол-ва галогенида 3—5-валентного металла (AlF_3, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $SbCl_3$) при 400—500° смесь 39 *г* CAF_2 (I) и 49,5 *г* $COCl_2$ (II) нагревали в автоклаве, футерованном Ni—Fe—Mo-сплавом, 6 час. при 500° и саморазвивающемся давлении. Газообразные продукты р-ции (30,3 *г*) освобождали от CO и промывали водн. KOH. Оставшийся газ (10,9 *г*) содержал 1 мол.% CF_4 (III), 65% $CClF_3$ (IV), 30% CF_2Cl_2 (V) и 5% CCl_3F (VI). Выход **IV** 42%. Аналогично из 39 *г* **I**, 49,5 *г* **II** и 18 *г* Cl_2 получали 12,2 *г* смеси, содержащей 1% **III**, 60% **IV**, 35% **V**, 10% **VI**. **I** очищали от примеси 0,05—0,5% Al нагреванием в течение получаса при 500° с K_2CO_3, экстракцией карбонатов дистил. водой с последующей сушкой при 400°. Смесь 39 *г* очищ. таким образом **I**, 49,5 *г* **II** и 1,13 *г* FeF_3 нагревали 3 часа при 500°. После обычной обработки получали 9,9 *г* газа, содержащего 5% **III**, 70% **IV**, 25% **V** и 5% **VI**. Из 39 *г* **I**, 49,5 *г* **II** и 0,84 *г* AlF_3 (400°, 6 час.) получали 1,8 *г* газа, содержащего 1% **III**, 25% **IV**, 60% **V** и 15% **VI**. Из 21 *г* NaF и 49,5 *г* **II** (500°, 6 час.) получали 8,1 *г* смеси, содержащей 5% **III**, 85% **IV**, 5% **V**. Выход **IV** 46,5%. Выход может быть увеличен до 65,5% добавлением в реакционную смесь 0,84 *г* AlF_3. Смесь 59,7 *г* H_2F_2, 80 *г* Br_2, 14 *г* CO и 0,84 *г* AlF_3 нагревали 3 часа при 500°. Получали 1,4 *г* не растворимого в щелочи газа, содержащего 55% **III**, 40% CF_3Br, а также следы C_3F_8 и C_2F_6. Полученные галоидметаны применяют в качестве рефрижераторных жидкостей, а также в качестве ингридиентов инсектецидных составов. Л. Герман

47688 П. **Способ получения фторхлорэтиленов.** **Мадай** (Verfahren zur Herstellung von Fluorchloräthylenen. Madai Helmut). Пат. ГДР 12182, 6.10.56

Галоидфторэтаны, содержащие ⩾ 2 атомов галоида, иного чем F, дегалоидируют действием Mg-сплавов (I), содержащих Zn, Al, а также Mn, в смеси высшего и низшего спиртов. Небольшие кол-ва воды благоприятствуют р-ции. Р-ция может быть инициирована добавлением смеси 1 *г* абс. CH_3OH или C_2H_5OH, I и галоидфторэтана. К смеси 50 *г* **I** (3% Zn, 6% Al, 0,2—0,5% Mn) (диаметр зерен 1—3 *мм*) и 188 *г* $CF_2ClCFCl_2$ добавляют 20 *мл* смеси 225 *г* C_4H_9OH и 65 *г* CH_3OH. Если р-ция не начинается, ее инициируют, как указано выше. После того, как р-ция закончится, начинают медленное перемешивание. Когда таким образом окажется прибавленным 60 *мл* смеси, перемешивание ускоряют и проводят р-цию до конца. Выделяющийся $CF_2{=}CFCl$ отделяется от исходных в-в в обратном холодильнике, охлаждаемом рассолом; выход 91,5%. Аналогично из 42 *г* **I** (3% Zn, 5,6% Al) 170 *г* $CHCl_2CClF_2$, 260 *г* C_4H_9OH и 32 *г* CH_3OH получают $CHCl{=}CF_2$, выход 94%; из 204 *г* $CFCl_2CFCl_2$, 36 *г* **I** (3% Zn, 6% Al и 0,2—0,5% Mn) и 260 *г* C_4H_9OH + 32 *г* CH_3OH + 18 *г* H_2O получают 116 *г* (87%) $CFCl{=}CFCl$; из 293 *г* $CFClBrCFClBr$, 36 *г* **I** (3% Zn, 6% Al, 0,2—0,5% Mn) и 151 *г* 93%-ного C_4H_9OH получают $CFCl{=}CFCl$, выход 92,5%. Соблюдение всех указанных условий р-ции позволяет полностью подавить побочный процесс: $Mg + 2ROH \rightarrow Mg(OR)_2 + H_2$. В. Дяткин

47689 П. **Фторирование.** **Миллер, Кафи** (Fluorination. Miller Charles B., Calfee John D.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2748177, 29.05.56

Насыщенные фторхлоруглероды, содержащие Cl, ⩽ 2 атомов C, 1—5 атомов F, получают действием безводн. HF (газ) (I) на насыщ. пергалоидуглеводороды, содержащие ⩽ 2 атомов C и ⩾ 2 атомов Cl

у одного атома C при повышенных т-рах в присутствии катализатора — AlF_3 (II), суб-микроскопич. структуры с кристаллами, имеющими радиус элементарной ячейки кристаллич. решетки (r) $\leqslant$ 500 A. Катализатор получают взаимодействием Al-галогенида, в частности $AlCl_3$ (III), с газообразным фторирующим агентом, в частности с I или BF_3 при 100—170° с последующей активацией нагреванием в токе N_2, или с I до 300—350° в течение 1—4 час., или 250—300° в течение 4—6 час., или в токе O_2 или воздуха при 400—600° в течение 0,5—6,5 час. Приведено несколько способов получения катализатора. 80 вес. ч. II активируют непосредственно перед употреблением нагреванием до 300° в токе N_2 в течение 1 часа и помещают в виде слоя в Ni-трубчатый реактор (P) с внешним радиусом $\sim$ 12 *мм*. P, снабженный газоподводной и газоотводной трубками, нагревают извне с помощью кольцевой электропечи (длина $\sim$ 600 *мм*) до 300° (т-ра внутри P 295°). CCl_4 испаряют, смешивают с I (газ) (1,25 мол. I на 1 мол. CCl_4), нагревают до 130° и пропускают со скоростью 1 мол. CCl_4 в час в указанный P. Газообразные продукты р-ции охлаждают, пропускают через скруббер с водой, высушивают над $CaCl_2$ и конденсируют в ловушке при —78°. Конденсат из скруббера объединяют с содержимым ловушки и фракционируют. Получают 32% CCl_2F_2, 54,1% CCl_3F, 3,9% $CClF_3$ и 10% непрореагировавшего CCl_4. Конверсия I 90%. 300 вес. ч. II активируют при 450° действием O_2 в течение 3 час. и помещают в P (диам. $\sim$ 25 *мм*). Пары CCl_3CF_2Cl (т. кип. 92°) смешивают с I (газ) (1,8—2 моля на 1 моль CCl_3CF_2Cl) и пропускают в P, нагретый до $\sim$ 425°, со скоростью 50 вес. ч. галоидуглерода в час. Выделяющиеся газы промывают водой, высушивают и конденсируют. Конверсия I в CF_2ClCCl_2F, $C_2F_4Cl_2$ и CF_3CF_2Cl 72%. Приведено еще несколько аналогичных примеров.

Л. Герман

47690 П. Фторирование дигалоидметанов. Ру, Дейвис (Fluorination of methylene halides. Ruh Robert P., Davis Ralph A.) [Dow Chemical Co.]. Пат. США 2749375, 5.06.56

CH_2F_2 (I) получают взаимодействием CH_2X_2 (X — Br, Cl) с HF в присутствии Sb-галогенида, причем $\geqslant$5% Sb находится в 5-валентной форме и $\geqslant$80% связанного с Sb галоида — F. В $\sim$32 *л* автоклав, соединенный с ректификационной колонкой, которая может работать под давлением, загружают $\sim$11,5 *кг* $SbCl_3$ и $\sim$2,7 *кг* HF, автоклав нагревают до 115° и после отгонки непрореагировавшего HF получают SbF_3. Затем вводят $\sim$17,2 *кг* CH_2Cl_2 (II), $\sim$9,5 *кг* HF и $\sim$0,45 *кг* Cl_2. Смесь нагревают в течение 2 час. до 122°, затем в рубашку колонки начинают подавать воду при 0—10°. По достижении т-ры в головке 14° начинают отбирать продукты р-ции. За время рабочего цикла (14 час.) т-ру повышают от 130 до 145°. Выходящие неконденсирующиеся газы отбирают с помощью редуктора с такой скоростью, чтобы давление в автоклаве было не менее, чем на 3,5 *ат* больше необходимого для поддержания II и HF в жидком состоянии, газы пропускают последовательно через скруббер, орошаемый водой, 10%-ным NaOH, ловушку, охлаждаемую до —20° и 2 ловушки, охлаждаемые до —78°. Содержимое третьей ловушки $\sim$10,1 *кг* I (95,3 мол.%-ной чистоты). В автоклаве остается $\sim$45 *г* II. Конверсия 91 мол.%. I является полупродуктом в синтезе $CHBrF_2$ и CBr_2F_2 — эффективных нетоксичных огнегасительных средств.

Л. Герман

47691 П. Теломеризация с сульфурилгалогенидом. Барнхарт (Telomerization with sulfuryl halide and product thereof. Barnhart William S.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2770659, 13.11.56

Гомотеломеры ф-лы X—(R)n—X и сотеломеры ф-лы X—(R)n(R′)m—X, где X—F, Cl или Br, R и R′ — различные мономерные единицы (галоидолефины), n и m — 2—10, получают теломеризацией галоидолефина или совместной теломеризацией двух различных галоидолефинов в присутствии SO_2X_2 и перекиси, напр., по схеме $n$$CF_2$=CFCl + SO_2Cl_2 → SO_2 + Cl—(CF_2—CFCl)n—Cl. Получаемые в-ва представляют собой перегоняющиеся жидкости, а также масло- и воскоподобные в-ва, которые могут применяться как пластификаторы, мягчители для резин, негорючие гидравлич. жидкости, теплообменные среды, смазки и диэлектрич. жидкости. Без SO_2Cl_2 получаются продукты с очень высоким мол. весом. В автоклав с мешалкой в атмосфере N_2 загружали р-р 3,5 ч. перекиси бензоила (I) в 308 ч. CCl_4 и 135 ч. SO_2Cl_2, охлаждали до —25° или ниже и вводили 116 ч. CF_2=CFCl. Автоклав закрывали и нагревали 4 часа при 95° с перемешиванием. От продукта р-ции отгоняли CCl_4 и избыток SO_2Cl_2 нагреванием смеси до 165° при атмосферном давлении, а гелеобразный остаток фракционировали в вакууме, выделяя низкомолекулярную фракцию теломера до т-ры кипения 175°/35 *мм*, и более высокомолекулярную фракцию с т. кип. до 230°/0,5 *мм*. Выход 93%. Аналогично подвергали теломеризации смесь 57 ч. SO_2Cl_2, 0,844 ч. I и 42,2 ч. CF_2=CF_2. Реакционную смесь после отгонки летучих обрабатывали силикагелем для удаления кислотных примесей и фракционировали, получая 4,22 ч. жидкости (т. кип. 100—200°), 8,44 ч. мягкого воска (т. кип. 200—300°) и 3,37 ч. остатка (т. пл. 80°). Воскоподобный теломер — хороший пластификатор для полихлортрифторэтилена (совместимость до 25%) и тефлона (до 33%). Описана также теломеризация CF_2 = CFCl с фреоном 113 в качестве р-рителя, совместная теломеризация смеси 49,5 ч. SO_2Cl_2, 1,1 ч. I, 32,2 ч. CF_2=CFCl и 18,35 ч. CF_2=CF_2 (получено 21,1 ч. сотеломера); 0,72 ч. I, 80,3 ч. SO_2Cl_2 и 18 ч. CH_2=CHCl (получены жидкий и твердый теломеры низкого мол. веса); 45,6 ч. CCl_2=CF_2, 49,6 ч. SO_2Cl_2 и 4,72 ч. I (получена жидкая фракция с т. кип. 40—100°/0,1 *мм* и остаток). Приведено еще несколько аналогичных примеров получения теломеров и пластификаторов на их основе.

Л. Макарова

47692 П. Непрерывный способ получения 1,5-пентандиола из тетрагидрофурилового спирта. Робертсон (Continuous process for making 1,5-pentanediol from tetrahydrofurfuryl alcohol. Robertson James A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2768978, 30.10.56

1,5-пентандиол (I) получают гидрированием тетрагидрофурилкарбинола (II) при т-ре 290—300° в присутствии гранулированного $Cu(CrO_2)_2$ на носителе. II пропускают через слой катализатора с объемной скоростью 0,25—3 в час. Давл. H_2 294—308 *ат*, скорость пропускания 1,3—45 *л/час*. Полиэфиры из I применяют в качестве пластификаторов, смазок в текстильной пром-сти, смачивателей, составных частей тормозных жидкостей, типографских красок и нелетучего антифриза. Из I могут быть получены также фармацевтич. препараты, смолы и каучуки. II и H_2 под давл. 301 *ат* пропускают через 500 *мл* гранулированного $Cu(CrO_2)_2$ при т-ре 278° (соотношение CuO : Cr_2O_3 = 53 : 44 с содержанием SiO_2 не более 10% от веса катализатора). Продукт р-ции фракционируют. Получают I, выход 71%. Побочно образуется тетрагидрофуран и $н$-$C_5H_{11}OH$. Приведены результаты опытов при других т-рах. Приведены также серии опытов с применением того же катализатора на $MgCrO_4$, на $MgSiO_3$ и с примесью Na_2SiO_3.

М. Каплун

47693 П. Способ гидроксилирования. Смит (Hydroxylation process. Smith Curtis W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2731502, 17.01.56

Многоатомные спирты с HO-группами при смежных атомах C получают окислением моноолефинов

неорганич. или органич. перекисями, предпочтительно H_2O_2, в присутствии 1—20 мол.% от кол-ва олефина алифатич. сульфокислоты с 1—18 атомами С или ароматич. сульфокислоты с 6—24 атомами С, которые одновременно являются эмульгаторами для не растворимых в воде олефинов, если реакционной средой является вода. Особенно сильной каталитич. и эмульгирующей способностью обладают алкансульфокислоты с 10—18 атомами С или смеси этих к-т со средней длиной цепи в 10—18 атомов С. Способ применим и для гидроксилирования ненасыщ. спиртов, альдегидов, кетонов, к-т, простых и сложных эфиров. Так, к р-ру 1 моля циклогексена и 0,1 моля *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ в 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH добавляли при перемешивании 1 моль (38 *г*) 90%-ной H_2O_2 с такой скоростью, чтобы т-ра р-ции была на уровне 50—55°, после чего смесь нагревали 6 час. при 70°; в результате израсходовано 85% перекиси (йодометрически). После добавки $\sim$ 5% Pd/C (для разрушения избытка перекиси) смесь была оставлена при $\sim$ 20° до утра, потом ее обрабатывали 8,2 *г* безводн. CH_3COONa (нейтр-ция избыточной сульфокислоты), отгоняли р-ритель по Клайзену под давл. 50 *мм* до выпадения тяжелого осадка *n*-$CH_3C_6H_4SO_3Na$ и образования циклогександиола, полученную массу нагревали с 40 *мл* этилацетата для перевода диола в р-р и после отделения нерастворимой Na-соли и упарки фильтрата получали 62 *г* (54%-ная конверсия перекиси) твердого циклогександиола-1,2, т. пл. 101—103° (из этилацетата). Аналогично из акриловой к-ты (с $C_2H_5SO_3H$) получена глицериновая к-та, из аллилового спирта (с *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$) глицерин и из диаллилового эфира диглицериловый эфир. Я. Кантор

47694 П. Получение полипентаэритритов. Рассел, Уэлс (Production of polypentaerythritols. Russell Edward J., Wells Franklin B.) [Trojan Powder Co.]. Пат. США 2745880, 15.05.56

Полипентаэритриты (I) получают р-цией CH_3CHO, CH_2O и дипентаэритрита (II) в присутствии едкой щелочи в качестве конденсирующего агента. К р-ру 120 *г* CH_2O в 1025 *г* воды, к которому предварительно добавлено 125,8 *г* II, содержащего 4,8% пентаэритрита (III), прибавляют в течение 2 час. при размешивании и т-ре $\sim$30° 44,5 *г* 99%-ного CH_3CHO и р-р 60 *г* NaOH в 150 *мл* воды и размешивают еще 22 часа (содержание свободного CH_3CHO снижается в конце р-ции приблизительно до 0,2%). Образовавшийся кристаллич. продукт р-ции весит 116,46 *г* (85,64% теор.) и содержит 70,6% III, 4,3% II и 25,1% смеси трипентаэритрита (IV) и I. В тех же условиях р-ции, но при применении 251,5 *г* II (содержащего 4,8% III) получают 112,8 *г* продукта (выход 83%), содержащего 65,6% III и 34,4% смеси IV и I. О. Черннов

47695 П. Способ получения окиси этилена, в основном свободной от ацетальдегида. Мак-Клеллан (Process of producing ethylene oxide substantially free of acetaldehyde. McClellan Paul P.) [Jefferson Chemical Co., Inc.]. Канадск. пат. 520017, 27.12.55

Обработанный щелочью этиленхлоргидрин перегоняют и получают окись этилена (I), содержащую $\sim$ 0,3 вес.% ацетальдегида (II). Этот продукт фракционируют на колонке при давл. 0—2,72 *ати*, отбирая из бокового отвода фракцию, содержащую 40—60 вес.% I и в основном весь II. Отделяют головную часть, в основном чистой I (содержание II $\leqslant$ 0,05%). Смесь I и II гидратируют в присутствии кислого катализатора и получают разб. р-р этиленгликоля (III), который освобождают от катализатора и сгущают в многостадийном концентраторе. На первой стадии выводят концентрат, содержащий II, концентрат последующих стадий снова подают в аппарат для гидратации. На последней стадии выводят в основном чистый III. Е. Покровская

47696 П. Метод получения чистых эпоксисоединений. Эггерт, Дитрих, Рат (Verfahren zur Herstellung von reinen Oxidoverbindungen. Eggert Hans-Gunther, Dietrich Wilhelm, Rath Hubert) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 956678, 24.01.57

Чистые эпоксисоединения, в особенности содержащие в молекуле другие функциональные группы, получают, перегоняя сырой продукт в токе CO_2, желательно в вакууме. При этом исключается полимеризация, которая наступает при перегонке этих соединений в обычных условиях и даже в атмосфере N_2. 205 вес. ч. $(CH_2ClCHOHCH_2)_2O$ в 250 вес. ч. ацетона омыляют 78 вес. ч. NaOH, отделяют NaCl, нейтрализуют CH_3COOH, отгоняют ацетон и получают 140 вес. ч. $(OCH_2CHCH_2)_2O$ (I), которые перегоняют в токе CO_2, собирая 105 вес. ч. фракции с т. кип. 105—120°/10 *мм*, содержащей 92,7% I и 15 вес. ч. фракции с большей т-рой кипения (15 вес. ч.; 50% I). Всего перегоняется 92% от загрузки. При перегонке в атмосфере N_2 получают всего 75 вес. ч. фракции с т. кип. 105—120°, содержащей 69% I; всего перегоняется 58%; остаток — эластичная смола. 180 вес. ч. сырого диглицидного эфира гександиола, полученного омылением продукта присоединения эпихлоргидрина к гександиолу, перегоняют в токе CO_2 и получают 145 вес. ч. фракции 140—200°/3 *мм* (79,3% эфира) и 200 вес. ч. фракции 200—255°/3 *мм* (61% эфира); остаток 8 вес. ч. Т-ра в колбе в конце перегонки достигает 270°. В отсутствие CO_2 уже при 150° содержимое колбы полностью осмоляется. Аналогично при перегонке 370 вес. ч. глицидного эфира додецилового спирта в токе CO_2 при 2 *мм* рт. ст. остаток в колбе составляет всего 17 вес. ч. Н. Дабагов

47697 П. Получение глицериновой кислоты. Гилберт, Джонсон (Preparation of glyceric acid. Gilbert Gerald, Johnson William S.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2752391, 26.06.56

Глицериновую к-ту (I) получают окислением акриловой к-ты (II) с $NaClO_3$ в присутствии каталитич. кол-в OsO_4 и выделяют из реакционной смеси кристаллизацией ее щел.-зем. соли с последующим разложением последней (осаждение неорганич. соли), или же экстрагированием реакционной смеси циклогексаноном (III) с образованием легко разлагающегося водой кеталя, из которого I выделяют перегонкой с паром. I в отсутствии воды склонна к димеризации с образованием глицероилглицерата ф-лы $HOCH_2CH(OH)COOCH_2CH(OH)COOH$, поэтому получать и хранить I можно только в водн. р-рах. 432 ч. 25%-ного водн. р-ра $NaClO_3$, содержащего 0,04% OsO_4, нагревают с перемешиванием до 50° и прибавляют к нему 144 ч. свежеперегнанной II с такой скоростью, чтобы т-ра р-ра не превышала 70°. Смесь перемешивают еще 4 часа при 50—70°, охлаждают и экстрагируют C_6H_6 (3 $\times$ 200 ч.) до полного удаления OsO_4 (проба водн. р-ра с тиомочевиной (J. Amer. Chem. Soc., 1925, 47, 1412) должна быть отрицательной). Водн. р-р нейтрализуют $Ca(OH)_2$, упаривают до начала кристаллизации NaCl, снова растворяют NaCl добавкой небольшого кол-ва воды и оставляют р-р на ночь в холодильнике для кристаллизации Са-соли I (IV). Последнюю отфильтровывают, промывают насыщ. р-ром NaCl. Выход IV 62%. 190 ч. IV суспендируют в 200 ч. воды, добавляют при перемешивании 0,66 моля H_2SO_4 в виде 50%-ного р-ра и нагревают 15 мин. Смесь охлаждают, фильтруют и фильтрат обрабатывают катионитом в Н-форме для удаления следов ионов Са. Аналогично полученный водн. р-р после удаления OsO_4 экстрагируют 3 раза двойными объемами III, и экстракт перегоняют с паром, выделяя I в виде водн. р-ра. З. Нудельман

47698 П. Способ получения сложных эфиров карбоновых кислот. Хейзе, Штраусс (Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern. Heise Rudolf, Strauß Wennemar) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 1000368, 10.01.57

Сложные эфиры алифатич., алициклич., ароматич. и гетероциклич. карбоновых к-т получают обработкой этих к-т CO или газами, содержащими CO, при повышенных т-ре ($\leqslant$ 400°) и давлении (100—250 *ат*) в присутствии катализаторов: металлов, окислов или сульфидов Ag, Cu, V, Cr, Mo, W, Zn, Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Rn, окислов или карбонатов Al, Be,Zn, SiO_2, диатомита или силикатов, а также других катализаторов с развитой поверхностью по р-ции $2RCOOH + 2CO \rightarrow RCOOCH_2R + 2CO_2$. В случае ненасыщ. к-т или при наличии многих заместителей могут происходить перегруппировки. Получаемые эфиры применяют в качестве кремов для кожи, основ для мазей, смазочных средств и т. п. 500 *г* лауриновой к-ты и 100 *г* хромита меди помещают в автоклав, вводят CO до давл. 100 *ат* и нагревают 5 час. при 280°. После некоторого охлаждения автоклава смесь CO-CO_2 выпускают и заменяют свежей CO, нагревают еще 5 час. при 280°; получают додециловый эфир лауриновой к-ты, т. кип. 208—210°/2 *мм*, т. пл. 27°, выход 95%. 300 *г* C_{12}—C_{18}-жирных к-т (кислотное число 250, число омыления 255), представляющих основную фракцию разгонки продуктов окисления парафина, смешивают с 30 *г* силиката меди и нагревают в автоклаве 10 ч. при 280° под давл. CO 150 *ат*. Превращение жирных к-т в смесь эфиров составляет 61% и увеличивается до 96%, если обновить CO в автоклаве. Описаны также обработка CO к-ты, полученной гидрогенизацией технич. олеиновой к-ты (с выходом 90% получена смесь цетилпальмитата, цетилстеарата, стеарилпальмитата и стеарилстеарата); получение из масляной к-ты бутилбутирата, из бензойной к-ты бензилбензоата, из смеси 9- и 10-изомеров кетостеариновой к-ты сложного эфира кетооктадецилового спирта и кетостеариновой к-ты (выход 80%), из октилоксиуксусной к-ты — октилоксиэтилоктилоксиацетата (выход 87%), из циклогексилуксусной к-ты — циклогексилэтилциклогексилацетата (выход 60%), из пиридинкарбоновой-3 к-ты — эфира 3-оксиметилпиридина и 3-пиридинкарбоновой к-ты.

Н. Дабагов

47699 П. Этерификация олефинов кислотами. Фенске, Джонс (Estérification d'oléfines. Fenske Merrell R., Jones Jennings H.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1111222, 23.02.56

Олефины (I) с 2—16 атомами C и с 1 или 2 несопряженными двойными связями этерифицируют перфторкарбоновыми к-тами (ПК). Полученные эфиры можно переводить в спирты омылением, алкоголизом или гидролизом. Способ позволяет также выделять третичные I из их смесей с углеводородами селективной р-цией с ПК. Этерификация протекает без значительного образования побочных продуктов, а исходные ПК при переводе эфиров в спирты регенерируются в конц-иях, допускающих непосредственное их повторное использование. В случае относительно слабо реагирующих I (C_2H_4, C_3H_6, *н*-C_4H_8 и др.) целесообразно применение H_2SO_4 в качестве катализатора. Рекомендуется применять ПК с небольшим избытком. Эфиры можно также использовать в качестве агентов алкилирования фенола или других аналогичных соединений. Смесь 1 моля октена-1 и 1,1 моля CF_3COOH (III) кипятили с обратным холодильником при атмосферном давлении. Пробы, взятые после 10 и 12 час. кипячения, содержали соответственно 20,1 и 14% III, что соответствовало конверсии октена-1 на 69 и 82%. После промывки реакционной смеси 200 *мл* холодной воды и перегонки (в колонке со стеклянной насадкой) нерастворимого в воде остатка весом ~ 200 *г* получено 27 *г* 1-й фракции с т. кип. 124—127°, $n^{20}D$ 1,4008 (непрореагировавший I), 2-я фракция (162 *г*), т. кип. 167—168°, $n^{20}D$ 1,3740, коэф. омыления (КО) 225,5, идентифицированная как вторичный октилтрифторацетат (IV) и остаток весом 11 *г*, состоявший из чистого IV; общий выход IV 78%. При проведении аналогичных опытов в присутствии 10 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ или 1 *г* 95%-ной H_2SO_4, для достижения т-ры кипения реакционной смеси 115° потребовалось соответственно < 1 и 3 часа, тогда как в 1-м опыте без катализатора для достижения этой т-ры требовалось 8 час. Аналогично получены (приведены т. кип. и $n^{20}D$): метил-(39°, 1,295—1,296), этил-(60°, 1,3077), пропил-(81—83°, 1,3243, КО 160), *трет*-амил-(31°/50 *мм*, 1,3473), 2,3-диметилбутил-2-, додецил-(~ 240°/760 *мм*, 83—84°/3 *мм*, 1,3978, КО 255), циклопентил-(125—127°, 1,3710, КО 180,5) и циклогексилтрифторацетат (145—150°, 1,3854, КО 191), ди-(трифторацетат)-гександиола-2,5 (77—80°/8 *мм*, 1,3568, КО 156,7), изопропилпентафторпропионат, втор-бутил-(123°, 1,3235), гексен-2-ил-(158—160°/760 *мм*, 51—53°/14 *мм*, 1,3489, КО 267, Br-число 43,8) и октилгептафторбутират (188—190°/760 *мм*, 77—78°/15 *мм*, 1,3577, КО 325,5), ди-(гептафторбутират) гександиола-2,5 (110—113°/15 *мм*, 1,3433, КО 242), диэтил-(83—94°/20 *мм*, 1,3772, КО 126) и диизопропилперфторсукцинат (83—95°/5—6 *мм*, 1,3728) и др.

Я. Кантор

47700 П. Получение эпоксикислот, их эфиров и нитрилов. Ринер (Preparation of epoxidized acids, esters and nitriles. Riener Edward F.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2756242, 24.07.56

Указанные в-ва получают действием сильных оснований на алифатич. нитрилы или к-ты, содержащие группировку —CHX—CH(OCOR)— (—CH—CH — часть кислотной цепи, X—Cl или Br, R—H или CH_3). Исходные в-ва получают из соответствующих олефиновых соединений. Р-р 0,3 моля KOH в 600 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляли к 0,1 моля смеси *н*-гексиловых эфиров 9,10- и 10,9-хлорформоксистеариновой к-ты. Р-р перемешивали 4 часа, причем выпадал кристаллич. осадок. Реакционную смесь выливали в 500 *мл* воды, экстрагировали 500 *мл* C_6H_6; вытяжку дважды промывали водой, высушивали над $MgSO_4$ и р-ритель удаляли в вакууме. Полученное масло является пластификатором для поливинилхлорида. Приведены еще 4 аналогичных примера.

В. Лившиц

47701 П. Получение гуанидинозамещенных жирных кислот. Гарст, Вассел (Preparation of guanidino substituted fatty acids. Garst Roger G., Vassell Bruno) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. США 2766282, 9.10.56

α-Гуанидинозамещенные жирные к-ты получают р-цией α-галоидозамещ. жирной к-ты и соли гуанидина (I) в водн. среде, в присутствии гидроокиси щел. металла, причем воду берут в кол-ве $\leqslant$ 15 молей на 1 моль I. Около 100 *г* 95%-ного хлоргидрата I (1 моль) замешивают приблизительно с 42 *г* 95%-ного гранулированного NaOH и 2 *мл* воды, размешивают 15 мин. при 25°, прибавляют при размешивании и т-ре 35—40° в течение 4 час. ~52,5 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и ~ 94,5 *г* твердой $ClCH_2COOH$, разбавляют загустевшую массу 8 *мл* воды, оставляют на 24 часа при 35°. Продукт р-ции гликоциамин (II) выделяют, разбавляя реакционную массу при размешивании (1 час) в 70—80° 600 *мл* воды, отфильтровывают, промывают водой и сушат; выход II 61%. Вместо готового чистого хлоргидрата I можно исходить из технич. продукта. Напр., нагревают 30 мин. при 190° смесь 47,2 *г* дициандиамида и 62,2 *г* NH_4Cl, охлаждают, замешивают с 46,3 *г* 95%-ного NaOH и затем проводят р-цию с $ClCH_2COOH$ так, как описано выше; выход II 57%.

О. Черницов

47702 П. Производные смоляных аминов. Саукайтис, Гарднер (Derivatives of rosin amines. Saukaitis Albert J., Gardner George S.) [American Chemical Paint Co.]. Пат. США 2758970, 14.08.56

Вещества ф-лы RN(X)(Y) (I), где R — абиетил, гидроабиетил или дегидроабиетил, Y—CH_2R', X—H или CH_2R' (R' — α-кетонил), получают из смоляных аминов (II), формалина и кетонов. Вместо формалина можно применять для синтеза $(CH_2)_nO$. I сильные и долго действующие ангибиторы коррозии стали и других металлов. Для ингибирования коррозии I применяют также и в смесях с растворимыми Cu-солями или с тиомочевиной. К смеси 217 *г* II, 293 *мл* ацетона и 163 *мл* 37% формалина прибавляют в течение 10 мин. при перемешивании 70 *мл* HCl (к-ты) (20° Bé). Смесь слабо кипятят в течение 15 час. и отгоняют из нее 200 *мл* жидкости (т-ра паров до 90°). Остаток — темное густое масло, содержащее хлоргидрат I, где X = Y = $= CH_3COCH_2CH_2$ (II). II можно применять для защиты металлов непосредственно, в виде водн. р-ра или в смеси с р-ром 7,5 *г* $CuCl_2$ в 100 *мл* воды. Аналогично получают I с применением пентандиона-2,4, окиси мезитила, диацетонового спирта и метилэтилкетона. Приведена методика измерения степени ингибирующего действия I. М. Каплун

47703 П. N-ацилированные 1,1-дигидроперфторалкиламины. Хостед, Албрект (N-substituted amide derivatives of 1,1-dihydroperfluoroalkylamines. Husted Donald R., Ahlbrecht Arthur H.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2743297, 24.04.56

Амиды общей ф-лы $RCONHCH_2C_nF_{2n+1}$, где R — алкил (в частности, $C_{18}H_{37}$), перфторалкил, алкенил, n = 3—12, получают взаимодействием в безводных условиях 1,1-дигидроперфторалкиламинов с хлорангидридами или ангидридами соответствующих к-т. К 5 *г* $C_3H_7CH_2NH_2$ (I) (т. кип. 68°/740 *мм*) медленно при т-ре ~ 20° прибавляют 3,06 *г* $(CH_3CO)_2O$ (II). Смесь кипятят 16 час., затем добавляют воду в кол-ве, достаточном для гидролиза избытка II; образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и промывают один раз водой. Получают $CH_3CONHCH_2C_3F_7$, т. пл. 51,5° (из CCl_4). Из I и $(C_3F_7CO)_2O$ получают $C_3F_7CH_2NHCOC_3F_7$, т. пл. 63—64° (из CCl_4). К р-ру 15,7 *г* $C_5F_{11}CH_2NH_2$ (III) в 35 *мл* абс. эфира прибавляют при перемешивании 1,96 *г* CH_3COCl. Смесь перемешивают еще 1,5 часа, осадок III·HCl отфильтровывают, эфир из фильтрата удаляют в вакууме. Остаток возгоняют при 40°/10^{-4} *мм*, причем получают $CH_3CONHCH_2C_5F_{11}$, т. пл. 53—53,5°. Из 15,7 *г* III и 5,8 *г* C_3F_7COCl получают 11 *г* неочищ. $C_3F_7CONHCH_2C_5F_{11}$, после возгонки в вакууме, т. пл. 49,5—50°. К р-ру 9,95 *г* I в 30 *мл* абс. эфира при сильном перемешивании прибавляют 2,25 *г* $CH_2{=}CHCOCl$. Смесь перемешивают 1 час при 25°, осадок I·HCl (5,6 *г*) отфильтровывают, эфир из фильтрата удаляют в вакууме и получают 6,3 *г* неочищ. $CH_2{=}CHCONHCH_2C_3F_7$ (IV); т. пл. 57,2—57,4° (из легкого петр. эф.). IV полимеризуется при нагревании в эвакуированной запаянной трубке в присутствии перекиси бензоила (V). Из 90 *г* III и 13 *г* $CH_2{=}CHCOCl$ получают 46,5 *г* $CH_2{=}CHCONHCH_2C_5F_{11}$ (VI), т. пл. 63—64° (из смеси эф.+ петр. эф.). VI нагревают в эвакуированной запаянной ампуле 90 мин. при 170° в присутствии 0,1% V и получают прозрачный, хрупкий полимер, т. разл. 115—130° (в нагретом блоке), т. пл. 240° (с разл.), растворим в $C_3F_7COOCH_3$, не растворим в воде и обычных органич. р-рителях. Р-р полимера в $C_3F_7COOCH_3$ (0,66 *г* в 100 *мл* р-ра) имеет вязкость 0,27. Получены сополимеры VI (даны т-ры размягчения) со стиролом (125°), $CH_2{=}CHCN$ (160°), винилацетатом (100°). Получены также $CH_2{=}CHCONHCH_2C_7F_{17}$, т. пл. 49—50°; $C_3H_7CONHCH_2C_3F_7$, т. кип. 107°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,3588; $C_{17}H_{35}CONHCH_2C_3F_7$, т. пл. 65,5—66° (из водн. сп.); $C_3H_7CONHCH_2C_5F_{11}$, т. пл. 34—34,5°; $C_{17}H_{35}CONHCH_2C_5F_{11}$, т. пл. 70—71°. Полученные соединения применяют в качестве эмульгаторов для фторуглеродов и фторуглеродных масел, в качестве теплопередаточных жидкостей для работы при высокой т-ре (напр., $C_3H_7CONHCH_2C_3F_7$), а также в качестве масел для высоковакуумных диффузионных насосов. Л. Герман

47704 П. Способ получения метилолпроизводных меламина, мочевины, тиомочевины, дициандиамида и их смесей. Петцольд (Verfahren zur Herstellung von Methylolverbindungen und bzw. oder ihren Anhydriden von harzbildenden, stickstoffhaltigen Stoffen, insbesondere von Melamin, Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid, sowie deren Mischungen. Petzold Heinz). Пат. ГДР 13370, 22.06.57

Указанные производные получают конденсацией исходных в-в с CH_2O в присутствии в качестве катализатора NaOH или других щелочей, а также C_1—C_4-спиртов при pH 8,0—10,0. При этом получают свободные от продуктов поликонденсации чистые метилольные производные в четко выраженной кристаллич. форме, легко отфильтровывающиеся от водно-спирт. смеси фильтрованием. 63 *г* меламина смешивают с 158,5 *г* 28,5%-ного формалина, 8 *мл* 0,5 н. р-ра NaOH, 70 *г* CH_3OH и смесь нагревают на водяной бане при перемешивании до 50°. При этом pH с начального значения 8,4 падает до 8,0. После полного просветления смесь оставляют на 48 час. при 15—20° и затем фильтруют. Кристаллич. осадок на фильтре взмучивают с 40 *г* CH_3OH и после нескольких минут стояния фильтруют вторично. Выход триметилолмеламина (I) 95—99%. Аналогично I получают из 315 *г* меламина-сырца, 1465 *мл* формалина, 75 *мл* 0,5 н. NaOH и 1000 *г* CH_3OH (после трех суток стояния при 15—20°), выход 85—95%. 6 *г* мочевины растворяют в водн. р-ре, содержащем 60 *г* CH_2O, доводят KOH pH до 8,5, добавляют 60 *г* C_2H_5OH, через полчаса pH снова доводят до 8,0—8,5 и смесь оставляют на 3—5 дней при 15—20°. После фильтрования осадок взмучивают с 40 *г* C_2H_5OH и вторично фильтруют. Выход диметилолмочевины 80—90%. Н. Дабагов

47705 П. Способ и установка для перегонки в непрерывном производстве сероуглерода. Вильке, Тольцин (Destillationsverfahren und -anlage für die kontinuierliche Herstellung von Schwefelkohlenstoff. Wilke Artur, Tolzin Karl). Пат. ГДР 11554, 30.04.56

Очистку CS_2 перегонкой осуществляют на двух совместно действующих типах перегонных колонн. На колоннах первого типа, имеющих удлиненную насадку в форме двойного цилиндра, отбирают фракцию CS_2 наивысшей чистоты (проба с H_2SO_4 и р-ром CH_2O не дает окраски); кол-во этой фракции регулируют по усмотрению. Остающуюся часть неректифицированного CS_2 собирают в нижней части этой колонны и передают на вторую колонну, где производится выделение серы, содержавшейся в сыром CS_2, и отгоняют чистый CS_2, отвечающий нормальным кондициям (отсутствие H_2S, остаток после испарения пробы — не более 0,01%). Способ позволяет получать CS_2 высокого и наивысшего качества при работе произ-ва на низкосортных углях (напр., на полукоксе из бурых углей). Дана технологич. схема. О. Черноцов

47706 П. Органические полифторсульфиды. Банер (Polyfluoro organic sulfides. Bahner Carl T.) [The Pennsylvania Salt Manuracturing Co.]. Пат. США 2754334, 10.07.56

Органические полифторсульфиды общей ф-лы $RSCF_2CXHR'$, где R — насыщ. или ненасыщ. алифатич., циклоалифатич. или ароматич. радикал, который мо-

жет содержать любые заместители, за исключением первичной и вторичной аминогруппы, X — галоид, а R′—H, галоид, алифатич., циклоалифатич. или ароматич. радикал, получают присоединением меркаптанов RSH к фторолефинам, имеющим конечную CF_2-группу, ф-лы $CF_2{=}CXR'$, напр. $CF_2{=}CFCl$ (I), $CF_2{=}CF{-}C_2H_4{-}OC_2H_5$ и т. п. по схеме $RCH + CF_2 = CXR \rightarrow RS - CF_2 - CHXR$ в присутствии щел. катализаторов. 10 ч. 40%-ного водн. р-ра $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$ смешивают в автоклаве с 84,5 ч. C_2H_5SH и прибавляют 198 ч. I. Автоклав встряхивают, после чего в течение 3 час. т-ра возрастает с 23,5 до 45°; охлаждением поддерживают т-ру 20—45°. Спустя 1 день избыток олефина отгоняют, продукт р-ции (234 ч.) трижды промывают водой, сушат над $CaCl_2$ и перегоняют в вакууме. Получают 1-этилтио-2-хлор-1,1,2-трифторэтан (II), т. кип. 69,1°/100 *мм*, $n^{25}D$ 1,4079, d_4^{25} 1,3212. В противоположность обычным сульфидам в-во не присоединяет Br_2 в бензоле и не дает йодметилата (сульфониевой соли). Аналогично проводят р-цию с катализатором NaH. 10 ч. $(C_4H_9)_3N$, 102 ч. C_2H_5SH и избыток I выдерживают 9 дней при комнатной т-ре, затем 8 час. при 40—60° и 12 час. при 60—65°. Получают 30 ч. II. Описано получение (приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм* рт. ст., $n^{25}D$ и d_4^{25}): *н*-$C_4H_8SCF_2CFClH$, 95, 71,6/25, 1,4196, 1,2224; *н*-$C_4H_9SCF_2CCl_2H$, 90, 43/1, 1,4545, 1,2707; $HOOC{-}CH_2SCF_2CFClH$, 48, ⩽ 85/0,01 (т. пл. 19°), 1,4470, 1,5847; $HOCH_2CH_2SCF_2CFClH$, 87, 62,5/0,5, 1,4426, 1,4793. Аналогично получают следующие в-ва: $C_6H_5SCF_2CHClCH_3$; $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}CF_2CHF_2$; $CH_3SCF_2CHBrC_6H_{13}$; $C_{12}H_{25}{-}SCF_2CHFCH{=}CHCH_2SO_3H$; $CH{\equiv}CCH_2SCF_2CHFCl$; $CF_3C_6H_3(SO_2F)SCF_2CHCl_2$; $CF_2ClCOCH_2SCF_2CHFCH_2COOC_6H_5$; $(NO_2)C_6H_4OCH_2CH[N(CH_3)_2]CH_2SCF_2CHClC_6H_{11}$. Органич. полифторсульфиды применяют как р-рители, промежуточные продукты, одоранты и т. д. Б. Дяткин

47707 П. N-замещенные тиокарбамилперхлорхлориды. Д ж о л, Л е в и с (N-substituted thiocarbamyl chloride perchlorides. J a u l, E r n e s t, L e v i s W i l l i a m W., J r) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2767212, 16.10.56

Соединения общей ф-лы $RR'NC({=}S)Cl \cdot Cl_2$, применяемые как полупродукты, хлорирующие агенты и для многих других целей, получают хлорированием Cl_2 в безводн. условиях соединений типа $RR'NC({=}S)Cl$, где R и R′ — алкильные радикалы, или R и R′ вместе — полиметиленовый или оксаполиметиленовый радикал. В р-р 606 *г* свежеперекристаллизованного из гексана диэтилтиокарбамилхлорида в 1600 *г* CCl_4 при перемешивании и т-ре ∼ 25° пропускали ток Cl_2 до поглощения 4 молей. По мере хлорирования выпадал осадок. Затем р-ритель отгоняли в вакууме, получая $(C_2H_5)_2NC({=}S)Cl \cdot Cl_2$ (I) — желтое гигроскопичное в-во. Приведен еще один пример получения I, а также пример хлорирования с помощью I тетраэтилтиурамдисульфида с образованием диэтилтиокарбамилхлорида и выделением свободной S. З. Нудельман

47708 П. Получение органических циансульфохлоридов. К о н т (Preparation of cyano organicsulfonyl chlorides. C o m t e F r e d e r i c k) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2775609; 2775610; 2775611; 2775612, 25.12.56

При нагревании сухих трихлорфосфазосульфонилхлоридов ф-лы $Cl_3P{=}N{-}O_2S{-}A{-}COCl$ (I), где A — 2-валентный органич. остаток, до 150—200° или их р-ров в CCl_4 до этих же т-р под давлением получают циансульфохлориды ф-лы $ClSO_2{-}A{-}CN$ (II) по р-ции $I \rightarrow II + POCl_3$. В случае нагревания более чем 0,1 моля I р-ция идет слишком бурно с отщеплением SO_2 и с образованием органич. цианохлоридов. Для замедления р-ции в этом случае применяют ароматич. сульфамиды (2—10% от I) (пат. 2775609), II (1—10% от I) (пат. 2775610), воду (0,1—2% от I) (пат. 2775611) или фосфорные к-ты (пат. 2775612). Исходные I получают при р-циях сульфамилкарбоновых к-т с PCl_5. При р-циях II с аминами в присутствии NaOH получают соответствующие сульфамиды. К 362 ч. охлажд. до т-ры 30° смеси PCl_5 с $POCl_3$ (1,05 моля PCl_5) медленно при перемешивании прибавляют 0,5 моля *n*-сульфамилбензойной к-ты. Т-ра поднимается до 40°. Затем смесь нагревают при 117° до прекращения выделения HCl, выдерживают при 140°/200 *мм* до удаления $POCl_3$ и получают с колич. выходом I, A — *n*-C_6H_4 (III). 429 ч. смеси, содержащей 263 ч. III и 166 ч. $POCl_3$, нагревают при 60—65°/200 *мм* до удаления 90% $POCl_3$, остаток нагревают до 190° и прибавляют 10 ч. *n*-толуолсульфамида. $POCl_3$ отгоняется по мере образования. Смесь выдерживают при 190°/200 *мм* 3 часа и затем при 100 *мм* 1 час. Остаток охлаждают до 50°, прибавляют к нему 156 ч. толуола, нагревают до 70°, фильтруют, осадок на фильтре промывают 56 ч. горячего (т-ра 65°) толуола и получают 337 ч. р-ра, содержащего 125 ч. II, A — *n*-C_6H_4 (IV). Описаны опыты превращения III во II с применением в качестве замедлителей р-ции бензолсульфамида, IV, воды и фосфорных к-т. Аналогично из 5-(трихлорфосфазосульфонил)-2-фуроилхлорида получают 2-циано-5-фурансульфохлорид, из дихлорангидрида 4,5-ди-(трихлорфосфазосульфонил)-нафталиндикарбоновой-1,8 к-ты синтезируют 1,8-дицианонафталин-4,5-дисульфохлорид, из I A — *n*-C_6H_{10}, получают II, A — *n*-C_6H_{10}, и из 4-трихлорфосфазосульфонил-2-нитробензоилхлорида синтезируют 4-циано-2-нитробензолсульфохлорид. М. Каплун

47709 П. Получение эфиров силанов. Х а й д (Preparation of silane esters. H y d e J a m e s F r a n k l i n) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2746982, 22.05.56

Эфиры силанов, применимые для получения гидрофобных покрытий, а также в произ-ве силиконовых смол алкидного типа, получают нагреванием органополисилоксанов со спиртом, имеющим т-ру кипения ⩾ 100°, в присутствии каталитич. кол-в гидроокиси щел. металла. 74 ч. октаметилциклотетрасилоксана (I), 170,2 ч. *н*-C_4H_9OH, 0,4 ч. NaOH и 106,5 ч. толуола кипятили до прекращения выделения воды (отгоняется азеотропно с толуолом). Р-р фильтровали, нейтрализовали добавлением 5—10 *мл* $(CH_2Br)_2$ при кипячении, снова фильтровали и перегонкой выделяли ди-*н*-бутоксидиметилсилан. Аналогично из дифенилсилоксана (II) и 2-этилгексанола получали дифенилди-2-этилгексоксисилан; из фенилметилсилоксана и октадеканола — диоктадецилоксифенилметилсилан; из I и октанола-2 — ди-2-октилоксидиметилсилан; из II и циклогексанола — дициклогексилоксидифенилсилан; из I и моноэтилового эфира трипропиленгликоля — *бис*-этокситрипропоксидиметилсилан; из I и этиленгликоля — $({-}Si(CH_3)O_2CH_2CH_2O)_2$; из I и *н*-$C_3H_7OH$ — дипропоксидиметилсилан (с C_6H_6 вместо толуола). З. Нудельман

47710 П. Фторсодержащие силоксаны. М а к - Б и, П и р с (Fluorine-containing siloxanes. M c B e e E a r l T., P i e r c e O g d e n R.) [Purdue Research Foundation]. Пат. США 2877870, 15.01.57

Силоксаны общей ф-лы $[R{-}(CH_2)_n{-}O]_3Si{-}[OSi\{O{-}(CH_2)_nR\}_2]_mO(CH_2)_nR$, где R — перфторалкильный радикал, содержащий 1—8 атомов С, *n* — целое число 1—5, *m* = 0—3, применимые в качестве высокотемпературных гидравлич. и теплообменных жидкостей, получают действием фторсодержащих спиртов или алкоксидов металлов на галоидсилоксаны. К 2,55 моля кипящего 2,2,3,3,3-пентафторпропанола прибавляли по каплям в течение 100 мин. 0,175 моля гексахлордисилоксана, кипячение продолжали в токе N_2 до выделения 1,05 *экв* HCl (2 часа 5 мин.) и смесь фракционировали. Получены (даны выход в % и т. кип. в °С/*мм* рт. ст.): тетра-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)-силан,

39, 81—82/10; гекса-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)-дисилоксан, 35, 123—123,8/10 и окта-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)-трисилоксан, 9,3, 157—160/10. Аналогично получены (даны те же константы и $n^{20,5}D$): гекса-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутокси)-дисилоксан, 14,7 147—153/10, 1,3057; и окта-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутокси)-трисилоксан, 16,6, 150—161/3, 1,3070. К 2,5 молям 2,2,2-трифторэтанола прибавляли р-р 1 *г-атома* Na в смеси спирта и эфира, и затем, при умеренном кипении эфира, 0,18 моля свежеперегнанного гексахлордисилоксана в течение 20 мин. Смесь оставляли на ночь, отфильтровывали от осадка NaCl, промывали эфиром (фильтрование и промывка заняли 28 час.) и перегонкой фильтрата с промывкой выделяли (даны выход в % и т. кип. в °С/*мм*): тетра-(2,2,2-трифторэтокси)-силан, 16, 165—166/750 и гекса-(2,2,2-трифторэтокси)-дисилоксан, 97, 163/741. Перечислены еще 12 соединений, полученных аналогично.

Л. Макарова

47711 П. Нитропроизводные кремнийорганических соединений. Беркхард (Nitro derivatives of organosilicon compounds. Burkhard Charles A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2756246, 24.07.56

Кремнийорганические соединения, содержащие алкенильную группу, связанную с атомом Si, обрабатывают окисью азота в присутствии 2 вес.% (от NO) нитрозилгалогенидов или других окислов азота, отличных от NO или N_2O. При р-ции образуются кремнийорганич. соединения, содержащие в органич. радикале нитро- и нитрозогруппу. Исходными в-вами служат соединения ф-лы $R_nSiR'_{4-n}$, полимеры с элементарным звеном ф-лы —(R)(R″)SiO— и в-ва ф-лы $Z_{3-k}(R)_kSiO-Si(R)_mZ_{3-m}$ в ф-лах R — алкенил, R′ — атом H или галогена, алкил, арил, аралкил, галогенированный арил, алкокси- или арилоксигруппа, *n* — целое число от 1 до 4, R″ — алкенил, арил, алкил или галогенированный арил, Z — алкил или арил, *k* — целое число от 0 до 3 и *m* — целое число от 1 до 3. В примерах в качестве исходных в-в указаны диаллилдиметилсилан (I), аллилпентаметилдисилоксан (II) и триметилвинилсилан. Напр., окись азота, содержащую 0,5% NO_2, пропускают в течение 1 часа через 10 *мл* I при ~ 20° и атмосферном давлении. Постепенно выпадает димер 2-нитрозо-3-нитропропилдиметилаллилсилана, который после перекристаллизации из ацетона плавится при 89—90°, образуя сине-зеленую жидкость. Аналогично из II получают димер 2-нитрозо-3-нитропропилпентаметилдисилоксана с т. пл. 95,5—96°. Триметилвинилсилан реагирует с NO в автоклаве при 21 *ат* и 30° в течение 3 час., образуя оксим ф-лы $NO_2CH_2C(=NOH)Si(CH_3)_3$. Описанные в-ва используют для синтеза полимеров.

А. Жданов

47712 П. Кремнийорганические соединения, содержащие одновременно гидролизуемые группы и цианоалкильные радикалы. Купер, Пробер (Composés organosiliciques renfermant à la fois des groupes hydrolysables et des radicaux cyanoalcoyles. Cooper Glemn Dale, Prober Maurice) [Compagnie française Thomson-Houston]. **Франц. пат. 1116726**, 11.05.56

Соединения общей ф-лы $[R'CH(CN)(CH_2)_n]_bSiX_aR_{4-(a+b)}$, где X — гидролизуемая группа (галоид, алкокси-, арилокси- или ацилоксигруппа), R и R′ — одинаковые или различные негидролизуемые группы (H, алкилы, арилы, аралкилы или алкарилы), *n* — целое число от 0 до 10, предпочтительно ⩽ 4, *a* = 1, 2 или 3, *b* = 1 или 2, а *a* + *b* ⩽ 4, получают при действии α,β-ненасыщ. нитрилов на органосиланы, содержащие связь Si—H. К р-ру 0,1 моля $N(\textit{н}\text{-}C_4H_9)_3$ в 2 молях $SiHCl_3$ (I) добавляют небольшими порциями 2 моля акрилонитрила (II), кипятят с обратным холодильником 24 часа, отгоняют смесь до получения остатка, кипящего при 100°, продолжают перегонку под вакуумом и собирают 267,2 *г* фракции, перегоняющейся при 72—102°/10—11 *мм*. Большая часть этой фракции перегоняется между 87 и 91° и затвердевает при ~ 20°, оставляя верхний жидкий слой (11,5 *г*), который декантируют. Твердый продукт после перегонки дает 212,3 *г* β-цианоэтилтрихлорсилана (III), т. кип. 92,5°/13 *мм*, 83°/7 *мм*. При нагревании 4,65 молей I и 2,45 молей II в стальной бомбе 6 час. при 200° получают (после перегонки) 28,8 *г* α-изомера III, т. кип. 64—66°/6 *мм*. В р-р 0,5 моля III в 200 *мл* эфира вводят р-р 0,5 моля CH_3MgBr в 200 *мл* эфира, кипятят 1 час с обратным холодильником, фильтруют, после некоторого стояния отделяют от тяжелого слоя легкий эфирный слой отгоняют из него эфир, остаток соединяют с тяжелым слоем и фракционируют. Выход метил-β-цианоэтилдихлорсилана (IV) 11,6 *г*, т. кип. 94°/12 *мм*, 102,5°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4578. 0,58 моля IV вводят по каплям в течение 2 час. в охлажд. льдом р-р 1,17 моля C_5H_5N в 500 *мл* CH_3OH, отгоняют под вакуумом большую часть CH_3OH, добавляют 800 *мл* C_6H_6, отфильтровывают C_5H_5N. HCl, перегоняют фильтрат и получают 38,5 *г* метил-β-цианоэтилдиметоксисилана, т. кип. 89,5—90,5°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4192, d_4^{20} 0,9862. Описано также получение β-цианопропилтрихлорсилана, т. кип. 88°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4595, метил-β-цианоэтилдиацетоксисилана, т. кип. 135°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4326, d_4^{20} 1,1193, и IV по методу с $(CH_3)_2Cd$. Соединения образуют не растворимые в углеводородах смолы, смазочные масла для высоких т-р и синтетич. каучуки.

Я. Кантор

47713 П. Стабилизация ароматических хлорсиланов. Плюддеман (Stabilization of aromatic chlorosilanes. Plueddemann Edwin P.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2739165, 20.03.56

Уменьшение разложения при нагревании арил- и аралкилхлорсиланов (XC) общих ф-л RCl_xSiY_{3-x} и $Cl_3Si-R-SiCl_3$ (R — 1- или 2-валентный арил с 1—3 бензольными ядрами, из которых не больше 2 конденсированы, содержащий не больше 3 боковых цепей с общим числом ⩽ 6 атомов C и ⩽ 4 атомов F, Cl или Br, Y — насыщ. 1-валентный углеводородный остаток с 1—6 атомами C, у которого ⩽ 2 атома C соединены с атомом C, связанным с атомом Si; *x* = 2 или 3), содержащих галоидный Al (галоид — Cl или Br), достигается обработкой XC NaCl или Na_2SO_4 при нагревании. Na-соль применяют в кол-ве > 1 молярного эквивалента галоидного Al, причем между ними происходит образование комплекса. Указанный комплекс можно получать в присутствии XC или проводить получение XC в реакторе в присутствии указанного комплекса, после чего XC удаляют перегонкой. Способ имеет преимущество перед обычным способом получения XC в присутствии $AlCl_3$, так как примесь $AlCl_3$, частично перегоняющего вместе с XC при перегонке, вызывает неустойчивость XC при нагревании. 200 *г* неочищ. смеси $(C_6HCl_4)SiCl_3$, содержащей ~ 10% $AlCl_3$, смешивают с 10 *г* NaCl и перегонкой при 125—220°/15 *мм* получают светлый очищ. дистиллят. С аналогичными результатами очищают смеси: $(C_2H_5C_6H_4)SiCl_3$ (в скобках т. кип.) (220—250°/740—755 *мм*); $(C_2H_5C_6H_4)SiHCl_2$ (250°); $(CH_3C_6H_4)SiCl_3$ (205—240°); $(CH_3C_6H_4)SiCl_3$ (223—228°); $C_6H_5SiCl_3$ (197—202°); $C_6H_5SiCl_3$ (197—202°); $(C_6H_5-C_6H_4)SiCl_3$ (190—210°/20 *мм*). От неочищ. смеси $C_6H_5SiCl_3$ с 5% $AlCl_3$ отгоняют в-ва, кипящие до 180° (напр., C_6H_6), 100 *г* конц. смеси кипятят 1 час с 5 *г* ацетата Na или 5 *г* Na_2SO_4 и перегонкой выделяют 65 *г* очищ. $C_6H_5SiCl_3$. К смеси 8 *г* $(C_2H_5)_2O$ и 930 *г* C_6H_6, прибавляют 15 *г* $AlCl_3$, полученную смесь и 1360 *г* $SiCl_4$ вводят в головную часть реактора из нержавеющей стали с электрич. наружным обогревом (реактор наполнен в нижней части 500 *г* кусков NaCl), а затем 2800 *г* сплава ~ 80% Si и ~ 20% Fe с неболь-

шой примесью Al (величина частиц $\leqslant$ 8—20 меш). Смесь реагентов вводят со скоростью $\sim$ 35 *г/мин.* при т-ре р-ции 400°/70 *ат*, продукт собирают в ловушке с холодильником, охлаждаемым твердой CO_2, и по окончании реактор промывают 250 *мл* C_6H_6. 2260 *г* продуктов р-ции смешивают с 20 *г* NaCl и перегонкой со стеклянной колонкой (высота $\sim$ 120 *см*; насадка стеклянные 1-оборотные спиральки) выделяют до т. кип. 150°/760 *мм* $SiCl_4$ и 720 *г* C_6H_6, 50 *г* промежуточной фракции (т. кип. 150—195°), 408 *г* бесцветного $C_6H_5SiCl_3$ и 180 *г* черного жидкого остатка. Приведены 2 схемы технологич. процесса. В. Уфимцев

47714 П. Кремнийорганические соединения, содержащие фосфор. Гилберт (Organosilicon compounds containing phosphorus. Gilbert Alfred R.) [General Electric Co.]. Пат. США 2768193, 23.10.56

Кремнийорганические соединения, содержащие группировку $Si-(CH_2)_n-X$ (I), где X — фосфорорганич. радикалы $-P(O)(R)(OR')$, $-P(O)(OR)(OR')$ или $-P(O)(R)(R')$ (R и R′ — углеводородные радикалы), $n = 1-10$, получают нагреванием кремнийорганич. соединения, содержащего группировку ф-лы I, где X — галоид, с эфиром фосфористой или соответствующей фосфинистой к-ты. Получаемые соединения можно применять как смазки и добавки к смазочным маслам для придания им устойчивости к воспламенению, в качестве пластификаторов для синтетич. смол, а также как промежуточные продукты для получения масел, смол и эластомеров. 61,2 *г* хлорметилтриметилсилана и 78,9 *г* триэтилфосфита (II) кипятили в течение 68,5 час., причем т-ра смеси поднималась от 100 до 185°. За время р-ции выделялось 24,2 *г* C_2H_5Cl, который собирали в ловушке, охлаждаемой жидким N_2. Перегонкой 107 *г* остатка выделено 63,3 *г* в-ва ф-лы $(CH_3)_3SiCH_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (III), т. кип. 118—121°/22 *мм*; средняя фракция с т. кип. 119°/22 *мм* имела $n^{20}D$ 1,4321 и по анализу была чистым III. 49,1 *г* хлорметилпентаметилдисилоксана и 41,5 *г* II нагревали 60 час., т-ра повышалась до 200° и выделилось 14,5 *г* C_2H_5Cl. Перегонкой остатка выделено 35,6 *г* в-ва ф-лы $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$, т. кип. 154°/36*мм* — 157°/33 *мм*, фракция с т. кип. 157°/36 *мм* имела n^{20} 1,4240. 82,6 *г* хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана (IV) и 41,5 *г* II нагревали 10,75 часа, т-ра повышалась до 205°. Перегонкой реакционной смеси выделяли 25,5 *г* в-ва ф-лы $\overline{O[(CH_3)_2SiO]_3Si}(CH_3)_2CH_2P(O)(OC_2H_5)_2$, т. кип 161°/11 *мм*, n^{20} 1,4212. 246 *г* IV, 10 *г* гексаметилдисилоксана и 10 *мл* конц. H_2SO_4 взбалтывали 24 часа, образовавшееся масло взбалтывали 24 часа с 50 *мл* воды, трижды промывали водой и сушили над $CaCO_3$. 90 *г* полученного хлорметилсиликонового масла и 45,5 *г* II нагревали 5,25 часа, поднимая т-ру до 200°, удаляли в вакууме при 50° летучие и получали 115 *г* фосфорсодержащего силиконового масла; содержание P 5,7%. Л. Макарова

47715 П. Алкилирование желтого фосфора олефинами. Гарвуд, Гамильтон (Alkylation of yellow phosphorus with olefins. Garwood William E., Hamilton Lyle A.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2731458, 17.01.56

Соединения, обладающие свойствами как третичных фосфинов, так и слабых к-т, и содержащие связанные между собой атомы P, получают взаимодействием олефиновых углеводородов, предпочтительно с 2—18 атомами C или терпенов, желтого фосфора (P_4) (I) и органич. перекиси, предпочтительно ди-*трет*-бутилперекиси (II) в мол. соотношении 1 : 0,1 : 0,01 — 1 : 1 : 1 соответственно при 20—250° в отсутствие O_2. Продукт р-ции может быть переведен в нейтр. щел.-зем. соль нагреванием, напр. с алкоголятом щел.-зем. металла, а также сульфурирован нагреванием с S (серный цвет) при 120—180° с последующим переводом продукта сульфурации в щел.-зем. соль, в частности в Ba-соль, нагреванием с $(CH_3O)_2Ba$. Получаемые этим способом продукты повышают цетановое число дизельного топлива, подавляют самоокисление олефиновых смесей и применимы в качестве инсектицидов, пластификаторов, полировочных средств и синтетич. смазочных масел. Продукты сульфурации пригодны также и в качестве противоокислителей смазочных масел, а металлич. соли, в частности Ba-соли, в качестве детергентов в минер. смазочных маслах. 1700 *г* децена-1 и 97 *г* перегнанного I нагревали с перемешиванием в атмосфере N_2 14 час. при 150°, причем в течение 1-го часа р-ции было добавлено частями 114 *г* II. Из полученных 1827 *г* продукта р-ции 1120 *г* нагревали при 182°/0,2 *мм*, в результате чего получено 375 *г* желтой маслянистой жидкости, содержащей 12,5% P, 68,59% C и 11,86% H, с кислотным числом (КЧ) 126,3. К 102 *г* этого продукта в 100 *мл* C_6H_6 постепенно прибавляли 89 *мл* р-ра $(CH_3O)_2Ba$ ($\sim$ 0,2 *г/мл* Ba) и смесь, окрасившуюся в бледно-красный цвет, нагревали с обратным холодильником 1 час при $\sim$ 61°. После отгонки р-рителя получено 124 *г* вязкого продукта (14,4% Ba, 9,76% P и КЧ 6,5). При нагревании 150 *г* первоначального продукта р-ции (из полученных 1827 *г*) с 3,2 *г* S в течение 7,5 час. при 172° в атмосфере N_2 получен почти бесцветный продукт, который при нагревании при 195°/2,5 *мм* дал 58 *г* маслянистого бледно-бурого продукта с 6,11% S и КЧ 97,3. Приведено еще несколько аналогичных примеров с применением других олефинов. Я. Кантор

47716 П. Способ получения тетрахлорангидридов алкилдифосфиновых кислот. Фрис, Штейнлехнер (Verfahren zur Herstellung von Alkyldiphosphonsäuretetrachloriden. Fries Friedrich August, Steinlechner Ernst) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 961886, 11.04.57

Тетрахлорангидриды алкилдифосфиновых к-т (I) получают при р-циях дихлорангидридов алкилфосфиновых к-т (II) с 4—14 атомами C в молекуле с PCl_3 и O_2 в инертном р-рителе при 25—30°. II получают из соответствующих углеводородов, PCl_3 и O_2. I применяют для синтеза соответствующих эфиров и солей. 200 ч. дихлорангидрида циклогексилфосфиновой к-ты в 200 ч. CCl_4 осторожно обрабатывают 70%-ным р-ром PCl_3 в CCl_4. В смесь пропускают O_2 в течение 8 час. при 25—35°. CCl_4 удаляют, $POCl_3$ отгоняют в вакууме и получают тетрахлорангидрид циклогексилдифосфиновой к-ты, выход 97%. Аналогично получают тетрахлорангидриды *н*-гептил, бутил- и пропилдифосфиновых к-т. М. Каплун

47717 П. Способ стабилизации натрийорганических соединений. Виттиг (Verfahren zur Stabilisierung von natriumorganischen Verbindungen. Wittig Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955596, 3.01.57

Натрийорганические соединения (I) стабилизируют литийорганич. соединениями (II), которые образуют с I комплексы, отличающиеся большей устойчивостью по отношению к простым эфирам и в то же время достаточно быстро реагирующие с кетонами и алкилгалоидидами. II можно вводить в I в процессе получения I, если вместо Na пользоваться сплавом Na-Li. Кол-во II может быть значительно ниже стехиометрич. Стабилизованные I можно применять в качестве катализаторов. К суспензии 5 ммолей $(C_6H_5)_2Hg$ в 90 *мл* безводн. эфира прибавляют в токе N_2 10 *мл* 1 н. эфирного р-ра C_6H_5Li (10 ммолей) и 2 *г* Na-проволоки. Сосуд запаивают, встряхивают 3 часа, смесь фильтруют и упаривают до объема 20 *мл*. Выпадают кристаллы состава $[(C_6H_5)_2Li]Na \cdot (C_2H_5)_2O$ (III). Из маточного р-ра выделяют еще некоторое кол-во III. III с $(C_6H_5)_2$

Со дает $(C_6H_5)_3COH$. Аналогично получают стабилизованные *н*-C_4H_9Na, CH_3Na, *n*-$CH_3C_6H_4Na$ и *n*-$(CH_3)_2N$-C_6H_4Na.
М. Каплун

47718 П. **Органические соединения алюминия и способ получения их** (Composés organiques d'aluminium et leur préparation) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1110286, 10.02.56

Алкоголяты Al, содержащие на 1 *экв* Al $\geqslant$ 1 *экв* органич. радикалов, в частности алкоголяты низших и средних алифатич. спиртов или галогенированные алкоголяты, вводят в р-цию с Al-солями алифатич., циклоалифатич., ароматич. или гетероциклич. одновалентных соединений кислотного характера в присутствии или отсутствие инертных органич. р-рителей, с последующей, при необходимости, стабилизацией продукта р-ции против разложения влагой с помощью органич. летучих соединений, способных образовать комплексы [эфиры алифатич. оксикарбоновых к-т (диэтилтартрат), оксимы (в частности, ацетона и ацетальдегида), соединения, способные к кетоенольной таутомерии, CH_3NO_2, $C_3H_7NO_2$ и т. д.]. Продукты р-ции представляют собой маслянистые или полутвердые в-ва или же имеют консистенцию восков и смол. Они растворимы во многих органич. р-рителях, хорошо совместимы с пластификаторами и применимы в произ-ве смазочных масел, моторного топлива и лаков, а в органич. р-рителях сообщают гидрофобность текстильным материалам, в особенности в присутствии гидрофобных в-в высокого мол. веса. 185 вес. ч. моностеаратдиацетата Al, 40 вес. ч. изопропилата Al и 1000 вес. ч. ксилола кипятят 2 часа, из прозрачного р-ра в вакууме отгоняют р-ритель и получают мягкую смолу, растворимую в C_2Cl_4 и $C_6H_4(CH_3)_2$. 12 вес. ч. смолы и 12 вес. ч. парафина (т. размягч. 54°) растворяют в 1600 вес. ч. C_2Cl_4 и полученным р-ром пропитывают в течение 15 мин. при 20° текстильные изделия, напр. верхнюю одежду из хлопчатобумажного поплина, шерстяного габардина или суперполиамидных волокон сухой чистки. После отжимки (в центрифуге) до 50% прибавочного веса и просушки горячим воздухом ($\sim$ 90°), а при необходимости после утюжки, изделия приобретают исключительно высокую гидрофобность. В отсутствие парафина гидрофобность ниже, но такой р-р применим для сообщения гидрофобности материалам из регенерированной целлюлозы, напр. из фибранны. Такими же гидрофобизирующими свойствами обладают продукты, полученные согласно приведенному примеру, с заменой стеариновой к-ты жирной к-той спермацета или уксусной к-ты пропионовой.
Я. Кантор

47719 П. **Способ производства металлорганических соединений.** **Брантли, Линч** (Procédé de fabrication de composés organo-métálliques. Brantley John Calvin, Lynch Maurice Alexander [Union Carbide and Carbon Corp.]. Франц. пат. 1108869, 18.01.56

Циклопентадиеновые соединения переходных элементов (ПЭ) (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr, Nb, Tc, Mo, Ru, Rh, Pd, La, Hf, Ta, Tu, Re, Os, Ir, Pt, Ac, а также лантанидов и актинидов) общей ф-лы R_2MX_z, где R — радикал, содержащий циклопентадиеновую группировку (остатки циклопентадиена (I) или индена и их алифатич. или ароматич. замещ.), M — ПЭ, X — галоид, а *z* — 0, 1, 2 или 3, получают р-цией галогенида или оксигалогенида ПЭ с циклопентадиенилом-Na, K или Li в инертном р-рителе — $(C_2H_5)_2O$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, петр. эфире или диалкилгликолевом эфире, в частности $C_2H_4(OCH_3)_2$ (II). 114 *г* металлич. Na, мелко раздробленного встряхиванием в нагретом ксилоле, II от ксилола, суспендируют в $\sim$ 1 *л* II и медленно обрабатывают при 30—40° и энергичном перемешивании 365 *г* ($\sim$ 12%-ный избыток) I, причем до введения $\sim$ 2/3 последнего р-ция экзотермична и требует наружного охлаждения. Последнюю треть I добавляют быстро и продолжают р-цию, время от времени добавляя р-ритель для сохранения реакционной смеси в жидком состоянии; конечный объем смеси составляет $\sim$ 1800 *мл*. Р-ция протекает с обильным выделением H_2. По ее окончании смесь содержит 21,5 вес.% циклопентадиенил-Na (III). Он растворим в II ($\sim$ 3 *г* в 100 *мл*) с образованием бесцветного р-ра, когда р-ритель свободен от воды и воздуха; в присутствии воды р-р темно-красного цвета. 2 моля $FeCl_3$ смешивают с 1200 *мл* II, в течение 1,5 часа добавляют при $\sim$ 20° 2 *г-атома* тонкого Fe-порошка, кипятят 3 часа и к полученной смеси Fe + $FeCl_2$ медленно в течение 30 мин. добавляют при $\sim$ 20° и перемешивании 6 молей III в 2 *л* II, после чего в атмосфере инертного газа фильтруют, осадок промывают петр. эфиром и упаривают фильтрат для кристаллизации продукта р-ции. Выход чистого бисциклопентадиенил-Fe (IV) 477 *г*, т. пл. 173° (из петр. эф.), *nD* 2,1 ± 0,2 (по способу с оптич. микроскопом), и 40 *г* менее чистого хвостового продукта. IV растворим в насыщ. углеводородах, эфирах, спиртах, ацетоне, $CHCl_3$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ и с частичным разложением — в разб. H_2SO_4 и HNO_3, не растворим в воде, разб. основаниях и разб. HCl в отсутствие O_2; IV обладает двойным лучепреломлением. Описано также получение цирконийдихлорбисциклопентадиенила $(C_5H_5)_2ZrCl_2$, т. пл. 242—243°, т. возг. 180—200° (в глубоком вакууме); марганецбис- и марганецбромбисциклопентадиенилов; хромбисциклопентадиенила; железобисметил-(т. пл. 32°), железобисэтил- (т. кип. 70—80°), железобисацетил- (т. пл. 124—126°) и железобисаллилциклопентадиенила, т. кип. 123°/1 *мм*, и железобисинденила, т. пл. $\sim$ 170°, т. возг. $\sim$ 130° (под глубоким вакуумом); титанбис- (т. возг. 150°/1 *мм*), титандихлорбис- (т. пл. 280°) и титандифторбисциклопентадиенила; кобальтбис- (т. возг. 80°/$\sim$ 1 *мм*), кобальтхлорбис- и кобальттрибромбисциклопентадиенила и кобальттрибромбисметилциклопентадиенила; гафнийдихлорбисциклопентадиенила, т. пл. 236°; ванадийдихлорбисциклопентадиенила и никельбисциклопентадиенила, т. возг. 100°/1 *ат*.
Я. Кантор

47720 П. **Способ получения S-гвайазулена.** **Йос** (Verfahren zur Herstellung von S-Guajazulen. Joos Bernhard). Швейц. пат. 314487, 31.07.56

1,4-диметил-7-изопропилазулен (гвайазулен) (I) получают одновременным дегидратированием и дегидрированием гвайена, содержащегося в смоле (II) гвайюлы. 10 *кг* II и 3—4 *кг* S нагревают до 130°. По достижении этой т-ры нагревание ведут медленно до наступления экзотермич. р-ции. Когда смесь нагревается до 220°, нагревание прекращают, горячую смесь для удаления воды и H_2S продувают N_2 при атмосферном давлении или нагревают при 200—400 *мм*. Реакционную массу перегоняют при 1—20 *мм* рт. ст. и получают 6—7 *кг* синего масла, содержащего до 20% I. Масло растворяют в 5—10-кратном кол-ве петр. эфира, р-р последовательно промывают водн. NaOH, водой и 10—15 *л* 62%-ной H_2SO_4. Кислотный слой отделяют, при перемешивании прибавляют к нему лед и р-р NaOH до образования в смеси 7%-ного р-ра H_2SO_4, массу разбавляют водой и экстрагируют 5—10 *л* петр. эфира. Вытяжку перегоняют и получают I, т. кип. 167—169°/12 *мм*, выход 10—15% от веса II.
М. Каплун

47721 П. **Получение фенилмагнийхлорида.** **Рамсден** (Preparation of phenyl magnesium chloride. Ramsden Hugh E.) [Metal & Thermit Corp.]. Пат. США 2777885, 15.01.57

Фенилмагнийхлорид (I) получают с хорошим выходом при взаимодействии Mg с C_6H_5Cl в присутствии

в качестве катализатора неорганич. сульфата. 1 *г-атом* магниевой стружки, 1 моль C_6H_5Cl и 1% (от веса Mg) $ZnSO_4$ кипятили при перемешивании. Через 35 мин. появлялась зеленая окраска, указывающая на начало р-ции. К смеси добавляли еще 4 моля C_6H_5Cl и продолжали нагревание в течение 19 час. 25 мин. Выход I 92%. Приведены результаты аналогичной р-ции с применением в качестве катализатора других неорганич. сульфатов и H_2SO_4. З. Нудельман

47722 П. Кристаллический 1-аллилокси-2,4,6-триметилолбензол. **Беркхард** (Solid 1-allyloxy-2,4,6-trimethylol benzene. Burkhard Charles A.) [General Electric Co.]. Пат. США 2757208, 31.07.56

Кристаллический 1-аллилокси-2,4,6-три-(оксиметил)-бензол (I) получают взаимодействием C_6H_5OH с CH_2O в водн. среде в присутствии NaOH и последующей конденсацией образовавшейся Na-соли 2,4,6-три-(оксиметил)-фенола (II) с $CH_2{=}CHCH_2Br$. I очищают обработкой $(CH_3)_3SiCl$ и гидролизом полученного 1-аллилокси-2,4,6-три-(триметилсилоксиметил)-бензола (III). К 188 *г* C_6H_5OH прибавляют р-р 90 *г* NaOH в 70 *мл* воды, смесь охлаждают и затем к ней прибавляют 588 *г* 37%-ного формалина. Внешним охлаждением т-ру р-ции поддерживают на уровне 45°. Смесь перемешивают 48 час. в токе N_2, а затем выливают в 2 *л* *изо*-C_3H_7OH. Через 3 часа II отфильтровывают и сушат в вакууме 15 час.; выход 390 *г*. Смесь 500 *мл* ацетона, 120 *г* $CH_2{=}CHCH_2Br$, 200 *г* II и 40 *г* K_2CO_3 кипятят при перемешивании 7 час.; осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, в остатке 148,4 *г* неочищ. I. 25 *г* неочищ. I растворяют в 150 *мл* сухого пиридина, к полученному р-ру при 45° постепенно прибавляют при перемешивании 75 *г* $(CH_3)_3SiCl$. Смесь фильтруют, отгоняют пиридин и $(CH_3)_3SiCl$, вновь фильтруют, дважды перегоняют в вакууме и получают III, т. кип. 145°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700. Смесь 50 ч. III, 300 ч. воды и 554 ч. CH_3OH кипятят до полного гидролиза, избыток воды, CH_3OH и $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ отгоняют в вакууме; получают I, т. пл. 86,0—86,2° (из этилацетата). Конденсацией I с поликарбоновыми к-тами (фталевая, малеиновая, себациновая) получают полиэфирные смолы, пригодные для покрытий. Конденсацией I с монокарбоновыми к-тами получают пластификаторы для поливинилхлорида и сополимера $CH_2{=}CHCl$ и $CH_3C(O)OCH{=}CH_2$. Под влиянием кислых катализаторов ($п$-$CH_3C_6H_4SO_3H$, $п$-$HOC_6H_4SO_3H$, $C_2H_5SO_3H$) в присутствии р-рителя ($C_5H_{11}OH$, этилацетат) получают полимер I, который дает устойчивые к щел. реагентам покрытия. Л. Герман

47723 П. Алкилированные гидрохинонмоноглицидные эфиры. **Белл** (Alkylated hydroquinone monoglycidyl ethers. Bell Alan) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2758119, 07.08.56

2-(или 3-) *трет*-алкил-4-(2,3-эпоксипропокси)-фенолы (I) получают при р-циях алкилзамещ. гидрохинонов с эпихлоргидрином (II) в присутствии NaOH. I применяют в качестве стабилизаторов и антиоксидантов в смесях, содержащих жиры, масла и пластики — эфиры целлюлозы и полихлорвинил. В кипящую в атмосфере N_2 смесь 250 ч. спирта, 50 ч. 40% р-ра NaOH и 0,5 ч. Zn-пыли вводят при перемешивании 111 ч. октилгидрохинона и затем медленно прибавляют 92,5 ч. II. Перемешивают 1 час, охлаждают, фильтруют, осадок на фильтре промывают спиртом и соединенные фильтраты разбавляют двумя объемами воды, содержащей 3 ч. $Na_2S_2O_4$. Смесь экстрагируют эфиром, вытяжку дважды промывают 3%-ным р-ром NaCl, сушат и упаривают в вакууме. Получают 129 ч. 2-октил-4-(2,3-эпоксипропокси)-фенола (III) (густое масло). Аналогично получают 2-*трет*-бутил-4-(2,3-эпоксипропокси)-фенол (IV), т. кип. 154—162°/0,6 *мм*, т. пл. 91—93° (из гексана), и 2-*трет*-оксил-4-(2,3-эпоксипропокси)-фенол, т. кип. 158—168°/0,1 *мм*, т. кип. 98—99° (из гексана). Приведены примеры ингибирования тепловой текучести и изменения цвета эфиров целлюлозы, пример световой стабилизации полихлорвинила и пример ингибирования окисления лярда — с применением III, IV и 2-(1,1,3,3)-тетраметилбутил-4-(2,3-эпоксипропокси)-фенола. М. Каплун

47724 П. Способ получения четвертичных солей диметилбензил-(*п*-алкилфенил)-аммония. **Като, Наката, Тоёсима** [Дайнихон Сэйяку Кабусики Кайся]. Японск. пат. 7424, 15.10.55

Указанные соли получают р-цией N,N-диметил-*п*-алкиланилинов с в-вами общей ф-лы $C_6H_5CH_2X$ (X — электроотрицательная группа, напр. галоид). Смесь 2,7 *г* *п*-диметиламинотолуола и 3,4 *г* $C_6H_5CH_2Br$ (I) перемешивают 8 час. при 20°, нагревают 3 часа при 100°, обрабатывают горячим спиртом, отфильтровывают нерастворившийся осадок, фильтрат охлаждают и эфиром осаждают 5,5 *г* диметилбензил-(*п*-толил)-аммонийбромида, призмы, т. пл. 166—167° (из сп.+ эф.). Аналогично из 1,34 *г* *п*-этил-N,N-диметиланилина и 1,7 *г* I получают 2,55 *г* диметилбензил-(*п*-этилфенил)-аммонийбромида, призмы, т. пл. 157—159°; из 1,99 *г* *п*-пропил-N,N-диметиланилина и 2,1 *г* I — 3 *г* диметилбензил-(*п*-пропилфенил)-аммонийбромида, призмы, т. пл. 153—154°; из 1,42 *г* *п*-бутил-N,N-диметиланилина и 1,45 *г* I — 1,33 *г* диметилбензил-(*п*-бутилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 126—127°; из 1,53 *г* *п*-амил-N,N-диметиланилина и 1,41 *г* I — 1,99 *г* диметилбензил-(*п*-амилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 108—109°; из 0,77 *г* *п*-бутенил-N,N-диметиланилина и 0,85 *г* I — 0,99 *г* диметилбензил-(*п*-бутенилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 104—105°; из 1,41 *г* *п*-пентенил-N,N-диметиланилина и 1,29 *г* I — 1,21 *г* диметилбензил-(*п*-пентенилфенил)-аммонийбромида, иглы, т. пл. 114—115°. Смесь 1,01 *г* *п*-гексил-N,N-диметиланилина и 0,9 *г* I обрабатывают, как указано выше, и петр. эфиром осаждают 1,61 *г* диметилбензил-(*п*-гексилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 95°. Аналогично из 1,55 *г* *п*-гептил-N,N-диметиланилина и 1,3 *г* I получают 1,97 *г* диметилбензил-(*п*-гептилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 89—90°; из 1,36 *г* *п*-октил-N,N-диметиланилина и 1 *г* I — 1,7 *г* диметилбензил-(*п*-октилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 87—88°; из 1,18 *г* *п*-нонил-N,N-диметиланилина и 1 *г* I — 1,15 *г* диметилбензил-(*п*-нонилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 98—99°; из 1,66 *г* *п*-децил-N,N-диметиланилина и 1,05 *г* I — 1,89 *г* диметилбензил-(*п*-децилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 90—91°; из 1,23 *г* *п*-ундецил-N,N-диметиланилина и 0,8 *г* I — 1,30 *г* диметилбензил-(*п*-ундецилфенил)-аммонийбромида, мелкие иглы, т. пл. 85°; из 1,3 *г* *п*-гексенил-N,N-диметиланилина и 1,2 *г* I — 1,61 *г* диметилбензил-(*п*-гексенилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 100—101°; из 0,88 *г* *п*-гептенил-N,N-диметиланилина и 0,7 *г* I — 0,98 *г* диметилбензил-(*п*-гептенилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 105—106°; из 1,06 *г* *п*-октенил-N,N-диметиланилина и 0,9 *г* I — 1,21 *г* диметилбензил-(*п*-октенилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 100—101°; из 1,29 *г* *п*-ноненил-N,N-диметиланилина и 1 *г* I — 1,66 *г* диметилбензил-(*п*-ноненилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 103—104°; из 1,9 *г* *п*-деценил-N,N-диметиланилина и 1,36 *г* I — 2,3 *г* диметилбензил-(*п*-деценилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 90—91°; из 0,96 *г* *п*-ундеценил-N,N-диметиланилина и 0,65 *г* I — 1,3 *г* диметилбензил-(*п*-ундеценилфенил)-аммонийбромида, пластинки, т. пл. 94—95°. С. Петров

47725 П. Получение ароматических тиоэфиров. **Мавити** (Preparation of aromatic thio ethers. Mavity Julian M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2745878, 15.05.56

Ароматические тиоэфиры получают действием меркаптанов или тиофенолов на одно-, двух- и трехатомные фенолы, дифенолы, нафтолы и другие оксизамещ. в ядре ароматич. соединения в присутствии таких катализаторов, как сильные минер. к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$, HF), Al_2O_3, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, BF_3, $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-ZrO_2, $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, SiO_2-MgO, $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ и др., при повышенных т-рах и давлениях. 54,7 *г* гидрохинона (I), 47,7 *г* CH_3SH, 20 *г* синтетич. алюмосиликата (13% Al_2O_3) и 20,1 *г* природного алюмосиликата нагревают 3 часа при 240° во вращающемся автоклаве с стеклянным вкладышем под давлением N_2 15 *ат*, охлаждают до 18—20°, собирают 13 *г* летучих продуктов (CH_3SH) в приемнике, охлаждаемом твердой CO_2, нелетучий продукт р-ции (117 *г*) перегоняют на колонке, дистиллят экстрагируют C_6H_6 и перегонкой вытяжки выделяют фракцию с т. кип. 160—165°/20 *мм*; обработкой последней 10%-ным КОН разделяют ее на *п*-$(CH_3S)_2C_6H_4$ (36%) и *п*-$CH_3SC_6H_4OH$ (64%), выделяемые обычными методами. Аналогичные результаты получают, применяя в тех же условиях SiO_2—MgO-катализатор. Действием C_2H_5SH на I, в присутствии H_2SO_4 при 149°, получаются *п*-$C_2H_5SC_6H_4OH$ и *п*-$(C_2H_5S)_2C_6H_4$. Из резорцина и CH_3SH с H_3PO_4 при 149—316° и повышенном давлении образуются *м*-$CH_3SC_6H_4OH$ и *м*-$(CH_3S)_2C_6H_4$, а из пирокатехина и C_6H_5SH с $AlCl_3$ при т-ре < 149° — *о*-$C_6H_5SC_6H_4OH$.

О. Чернцов

47726 П. Получение *бис*-(4-глицидилоксифенил)-сульфона. Биверс (Preparation of bis-(4-glycidyloxyphenyl)-sulfone. Beavers Ellington M.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2765322, 02.10.56

Соединения ф-лы (*п*-$OCH_2CHCH_2O-C_6H_4-)_2SO_2$ (I) получают при взаимодействии 4,4′-диоксидифенилсульфона (II) с эпихлоргидрином (III) в присутствии едких щелочей. I представляют собой высокоплавкие кристаллич. в-ва, способные легко полимеризоваться. В то время, как эпоксигруппы в I очень реактивны и легко взаимодействуют с OH-, COOH- и NH_2-группами, остальная часть молекулы исключительно стабильна. I легко реагируют с алкидными, фенольными и мочевинными смолами и применяются поэтому в качестве связующих, а также твердых покрытий. 0,4 моля II и 1,6 моля III нагревают в атмосфере N_2 с перемешиванием до полного растворения II. Затем смесь кипятят 7 час., приливая 0,8 моля NaOH в виде 30%-ного р-ра в воде, охлаждают, аморфный осадок отделяют, растирают его с C_6H_6 и отфильтровывают. Выход I ~50%, т. пл. 162—163° (из бзл. или ацетона). I можно заполимеризовать в неплавкий нерастворимый трехмерный полимер в присутствии катализатора типа Фриделя — Крафтса или амина. В процессе получения I образуется некоторое кол-во полимера ф-лы OCH_2CHCH_2 $[OC_6H_4SO_2C_6H_4OCH_2CH(OH)CH_2]_nOC_6H_4SO_2$-$C_6H_4OCH_2CHCH_2O$.

З. Нудельман

47727 П. Замещенные фенантрен-2-оны. Ноулс (Substituted phenanthren-2-ones. Knowles William S.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2760982, 28.08.56

8а-метил-$\Delta^{6,10a(1)}$-декагидрофенантренон-2 (I) и 1,8а-диметил-$\Delta^{6,10a(1)}$-декагидрофенантренон-2 (II) получают гидрированием соответствующих производных $\Delta^{6,9,10a(1)}$-октагидрофенантренона-2 в присутствии Pd. I и II применяют для пластификации полихлорвинила. Из *транс*-изомеров I и II синтезируют стероидные гормоны; из *анти-транс*-изомеров — гормоны, аналогичные адренокортикальным. 50 ч. 1,8а-диметил-$\Delta^{6,9,10a(1)}$-октагидрофенантренона-2 в 200 ч. *изо*-C_4H_9OH гидрируют в присутствии 2,5 ч. 10% Pd на угле при атмосферном давлении и т-ре 25—30°. Смесь фильтруют, осадок промывают горячим *изо*-C_4H_9OH, соединенные фильтры упаривают в вакууме и получают с хорошим выходом II. Аналогично получают D,L-*анти-транс*-II, D,L-*анти-транс*-I, т. пл. 91—93°, D-*анти-транс*-II, выход 82%, и L-*анти-транс*-II, выход 83%. Приведены примеры гидрирования в присутствии $Pd/SrCO_3$ и $Pd/CaCO_3$ с применением в качестве р-рителей C_6H_6, толуола и *изо*-C_3H_7OH.

М. Каплун

47728 П. Способ получения производных имидазола. Ерхель (Verfahren zur Herstellung von Imidazolderivaten. Jerchel Dietrich) [C. H. Boehringer Sohn]. Пат. ФРГ 955861, 10.01.57

Производные пиридо- или бензимидазола ф-лы NH—A—N=CR (I) (A — ароматич. или гетероциклич. ядро) получают при нагревании ароматич. или гетероциклич. *о*-диаминов с ароматич. или гетероциклич. альдегидами (или с их бисульфитными соединениями) в инертных р-рителях в присутствии O_2 и переносчиков O (Pd, скелетная Cu, CuO, Cr_2O_3). Вместо диаминов и альдегидов можно применять соответствующие шиффовы основания. 3 *г* *о*-фенилендиамина (II), 3 *г* C_6H_5-CHO (III), 250 *мл* C_6H_6 и 0,5 *г* 10%-ного Pd на кизельгуре кипятят с пропусканием воздуха 3,5 часа. Р-р упаривают до 100 *мл*, фильтруют в горячем состоянии и вновь упаривают до начала кристаллизации. Получают 1,5 *г* I, R — C_6H_5, A — *о*-фенилен, т. пл. 291°, выход 98%. Описано получение этого в-ва из II и бисульфитного соединения III. Аналогично получают другие I с A — *о*-фениленом (указаны R, т. пл. в °С и выход в %): *п*-ClC_6H_4, 294 (из сп.), 99; фурил, 287 (из сп.+ воды), 81; α-тиенил, 254 (из сп.+ воды), 92; α-пиридил, 220—221 (из сп.+ воды), 84, хлоргидрат, 236°; β-пиридил, 245 (из воды), 61, хлоргидрат, 290°; γ-пиридил, 217—218 (из воды), 60; получен также 8-фенилтеофиллин, возгоняется при 225° (из лед. CH_3COOH), выход 87%.

М. Каплун

47729 П. 4-замещенные 2-меркаптотиазола. Д'Амико (2-mercapto-4-substituted thiazoles. D'Amico John J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2756238, 24.07.56

Описаны в-ва ф-лы RO—CO—CH_2—C=CH—S—C(SR′)=N (I), где R — H или алкил, а R′ — H, металл, NH_4, циклогексиламино-, алкиламино- или диалкиламиногруппы (содержащие до 13 атомов C). К р-ру 113 *г* дитиокарбамата аммония в 450 *г* воды прибавляют при перемешивании 170 *г* γ-хлорацетоуксусного эфира. Смесь разогревается до 56°. Перемешивают 24 часа, нагревают 2 часа при 90—100°, охлаждают до 0°, отделяют осадок, промывают его водой и высушивают. Получают 199 *г* I, R — C_2H_5, R′ — H (II), т. пл. 139—140° (из C_6H_6). Если после 24 час. перемешивания исключить дальнейшее нагревание, то можно выделить промежуточный продукт р-ции H_2N—CSS—$CH_2COCH_2COOC_2H_5$, т. пл. 74—75° (из C_6H_6). Аналогично получают I, R — *изо*-C_3H_7, R′ — H. Р-р 50,8 *г* II в 80 *г* 25%-ного NaOH и 200 *мл* воды нагревают 3 часа при 70—80°. Р-р охлаждают до 5° и подкисляют конц. HCl (к-та). Кислый р-р охлаждают до 5°, фильтруют, осадок промывают водой до нейтр. р-ции и высушивают. Получают 39 *г* I, R — H, R′ — H, т. пл. 154—155° (разл.). К смеси 49 *г* II, 38,4 *г* 25%-ного NaOH и 800 *мл* воды прибавляют при перемешивании р-р 16,35 *г* $ZnCl_2$ в 800 *мл* воды; перемешивают 2 часа и фильтруют. Осадок промывают водой. Получают I, R — C_2H_5, R′ — ½Zn, выход 95,1%. Так же получают I, R — C_2H_5, R′ — ½Cd. Аналогично (в водно-ацетоновых средах) получают следующие I (указаны R, R′ и вы-

ход в %): C_2H_5, $(C_2H_5)_2N—CS$, 84,3; C_2H_5, $CH_3CCl{=}CH—CH_2$, 67,5; C_2H_5, $CH_2{=}CCl—CH_2$, 59,1; C_2H_5, $CHCl{=}CH—CH_2$, 64,9; C_2H_5, $CH{\equiv}C—CH_2$, 49,9; 2,4,6-три-(4-карбоэтоксиметил- 2-тиазолилмеркапто)- S-триазин, 88%. К суспензии 50,8 *г* II в 300 *мл* воды прибавляют в течение 30 мин. р-р 63 *г* $(NH_4)_3S_2O_8$ в 147 *мл* воды (перемешивание, т-ра 25—30°). Перемешивают еще 2 часа, водн. слой отделяют, масло растворяют в 400 *мл* эфира, промывают 200 *мл* 2%-ного NaOH и водой, высушивают и отгоняют эфир в вакууме. Получают 33 *г* диэтил-2,2′-дитио-*бис*-(4-тиазолил)-ацетата, т. пл. 32—33°, выход 65,4%. Аналогично получают 2,2′-дитио-*бис*-(4-тиазолил)-уксусную к-ту, т. пл. 150—151° (разл., из сп.), выход 95,6%. I являются биологич. токсикантами, а также ускоряют вулканизацию каучуков серой. Приведены примеры вулканизации смесей на основе бутадиенстирольного каучука и бутилкаучука в присутствии I. М. Каплун

47730 П. Триазолфталаминовые кислоты. Хафман (Triazole phthalamic acids. Huffman Clarence W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2762816, 11.09.56

Вещества ф-лы HOOC—Z—CONH—R (I), где Z — *o*-C_6H_4 и R — 3,5-диалкил-4-триазолил или Z — *o*-эндоксогексагидрофенилен и R — 3-триазолил, получают при р-циях аминопроизводных триазола с фталевым (II) или эндоксотетрагидрофталевым ангидридами. I применяют в качестве ростовых в-в, добавок в процессе полимеризации, для добавок к смазочным маслам и для модификации пластиков. Смесь 0,1 моля II и 0,1 моля 4-амино-3,5-диметил-1,2,4-триазола нагревают 7 час. при 100—200°. Полученная темная жидкость растворима в воде и водн. р-ре Na_2CO_3. Реакционную смесь нагревают с 50 *мл* C_6H_6, декантируют, твердый остаток растворяют в 25 *мл* горячего CH_3CN, р-р обрабатывают животным углем, фильтруют, прибавляют к фильтрату 90 *мл* изопропилового эфира (III), смесь охлаждают в течение ночи и фильтруют. Получают 21 *г* сырого I, Z — *o*-C_6H_4, R — 3,5-диметил-4-триазолил, т. пл. 179—195°, выход 87%. 1 *г* сырого продукта нагревают с 100 *мл* воды, горячий р-р фильтруют, осадок высушивают при 80°, нагревают его с 30 *мл* CH_3CN и фильтруют в горячем состоянии. Осадок на фильтре растворяют в диметилформамиде, к р-ру прибавляют III, смесь охлаждают и фильтруют. Получают 0,4 *г* чистого в-ва, т. пл. 197° (со спеканием при 193°). Эта же р-ция может быть проведена в CH_3COOH или с применением вместо II фталевой к-ты. Аналогично получают I, Z — *o*-эндоксогексагидрофенилен, R — 3-триазолил, т. пл. 330,8—332° (со спеканием при 300°) (очищен переосаждением из водн. р-ра Na_2CO_3), выход 56%. М. Каплун

47731 П. Способ получения 2-замещенных оксазолиновых производных. Егер, Ортнер (Verfahren zur Herstellung von in 2-Stellung substituierten Oxazolin-Derivaten. Jaeger Alfred, Orthner Ludwig) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955951, 10.01.57

Вещества ф-лы $R—C{=}N—CH_2CH_2—O$ (I) (C и O соединены в цикл), где R — алкил, циклоалкил, арил или гетероциклич. остаток, получают циклизацией сульфонатов ф-лы $R—CONH—CH_2CH_2O—SO_3Na$ (II) в присутствии NaOH при т-рах выше 50°. II получают ацилированием β-аминоэтилсерной к-ты (III). I применяют в качестве промежуточных продуктов. Р-р 267 *г* II ($R—C_6H_5$) в 250 *мл* воды обрабатывают 60 *г* NaOH, кипятят 15 мин., масло отделяют или извлекают эфиром, сушат и перегоняют. Получают I, R — C_6H_5, выход 70%. Аналогично получают I, R — C_4H_9, т. кип. 80°/30 *мм*, выход 20%. В р-р 70,5 *г* III и 48 *г* NaOH в 200 *мл* воды постепенно вносят 50,1 *г* терефталоилхлорида (т-ра ⩽ 25°), перемешивают 15 час., фильтруют, фильтрат охлаждают и получают *n*-$C_6H_4(CONHCH_2CH_2OSO_3Na)_2$ (IV). Фильтрат, не выделяя IV, обрабатывают NaOH, как указано выше, и получают I, R — *n*-(2-оксазолил)-фенил, т. пл. 241° (из бутилацетата), выход 50%. Аналогично из III и хлорангидрида α-фуранкарбоновой к-ты получают I, R — α-фурил, т. пл. 83°, выход 45%. М. Каплун

См. также: Выделение пропионовой к-ты 48240. Произ-во спирта и фурфурола 48265. Разделение жирных к-т 48306. Органич. к-ты из растительного сырья 48269. Синтез жирных к-т 48344. Синтез Sn-органич. соединений 48791. Циклосилоксаны со связью 49223. Очистка бензола 47996. Алкилирование ароматич. соединений 46683—46685, 46738. Выделение фенола 48035. Получение антрацена и карбазола 48032.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

47732. Некоторые красители. Ода, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 12, 887—891 (японск.)

Обзор за 1956 г. Библ. 20 назв. М. С.

47733. Азокрасители для шерсти — производные тиантрена. Черниани (Su alcuni nuovi coloranti azoici per lana derivati dal tiantrene. Cerniani A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, 15, № 3, 98—99 (итал.)

Диазотированием 2-аминотиантрена (I) или 2,7-диаминотиантрена (II) и последующим сочетанием с азосоставляющими в содовой среде получен ряд кислотных и протравных красителей для шерсти (ШВ), окрашивающих в розовый до фиолетового цвета и обладающих светопрочностью от 2 до 3—4, а именно [указаны состав красителя, цвет окраски ШВ, $\lambda_{макс}$ (в воде) в mμ и lg ε]: I → хромотроповая к-та (III), розово-фиолетовый, 538, 4,41; I → Р-кислота, розовый, 504, 3,78; I → Аш-кислота, фиолетовый, 542, 4,47; I → Гамма-кислота, малиновый, —, —; I → 1-нафтол-4-сульфокислота, розовый, —, —; III ← II → III фиолетовый, 552, 4,44. В. Уфимцев

47734. Цианиновые красители, содержащие третичнобутильную группу. Жмурова М. Н., Иванова Ж. М., Укр. хим. ж., 1955, 21, № 4, 504—509

Известно, что введение метильных групп в 5,5′- и 6,6′-положения бензтиазольного кольца тиакарбоцианинов слабо влияет на положение максимумов поглощения красителей (Киприанов А. И., Сяч Е. Д., Тр. Ин-та химии ХГУ, 1936, 8, 121). Для выяснения влияния на максимумы поглощения красителей других алкильных радикалов, напр., $C(CH_3)_3$, синтезировано 12 тиакарбоцианинов, содержащих в 5- и 6-положениях третичнобутильную группу. Установлено, что последние влияют на поглощение аналогично CH_3-группам. П. Спасокукоцкий

47735. К вопросу о превращениях и структурных перегруппировках нитропроизводных. Сообщение 1. Красители из *o*- и *n*-нитрофенола. Матей, Коча, Тутовяну (Contributii la studiul transformărilor şi regrupărilor structurale ale derivaţilor nitrici. Coloranţi din *o*- şi *p*-nitrofenol. Comunicarea I. Matei Ilie, Cocea Elena, Tutoveanu Maria), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR Fil. Iaşi. Chim., 1956, 7, № 1, 215—222 (рум.; рез. русск., франц.)

При нагревании с конц. H_2SO_4 *o*- и *n*-нитрофенолы претерпевают превращения и перегруппировки, аналогичные происходящим при образовании нафтазарина из 1,5-динитронафталина и полиоксиантрахинона из 1,5-динитроантрахинона. Полученные продукты обладают хорошими красящими свойствами, одни для

шерстяных, другие для хлопковых волокон и искусств. шелка. Смесь 6 *г* *о*-нитрофенола с 4,5 *г* конц. H_2SO_4 постепенно нагревают при размешивании до 140—150°, в течение 1 часа до 170°, затем до 180—185° и в течение ~ 1,5 часа размешивают при 180—185°; по окончании р-ции отгоняют водяным паром непрореагировавший *о*-нитрофенол и разбавлением водой выделяют осадок, который извлекают водой и спиртом для удаления примесей, затем растворяют в р-ре NaOH и подкислением CH_3COOH выделяют 3,5 *г* 2,4,5,4'-тетраокси-2'-оксо-5'-оксиминодифенила (I). Смесь 5 *г* *п*-нитрофенола, 6 *г* $ZnCl_2$ и 3 *мл* лед. CH_3COOH нагревают ~1 час при 190°, при разбавлении массы холодной водой выделяют и отфильтровывают осадок, который промывают водой для удаления $ZnCl_2$ и непрореагировавшего *п*-нитрофенола, получают 3 *г* I. В. Уфимцев

47736. **Анализ кислотного красителя Erio Navy Blue GGR.** Чжан Ши, Жаньхуа, 1955, № 4, 142—143

Данные о красителе эриофлотский синий GGR, приведенные в таблицах красителей Шульца 7 изд., не являются точными. Краситель представляет собой смесь кислотного азокрасителя эриофиолетового RL и триарилметанового красителя эриозеленый β-(лиссамин зеленый V). А. Зоннтаг

47737 К. **Химия синтетических красителей. Т. 2.** Венкатараман К. Перев. с англ. Л., Госхимиздат, 1957, XI, 804—1664 стр., 33 р. 50 к.

47738 П. **Способ получения моноазокрасителя.** Ринер, Рюэгг, Витвер (Verfahren zur Herstellung eines Monoazofarbstoffes. Rhyner Paul, Rüegg Rudolf, Wittwer Robert) [CIBA A.-G.]. Швейц. пат. 314327, 31.07.56

Моноазокраситель получают диазотированием 1-аминобензол-2-метилсульфона (I) и последующим сочетанием в слабокислой среде с 3-метил-6-метокси-N,N-ди-(β-оксиэтил)-анилином (II). 17 ч. I, 25 ч. 4 н. $NaNO_2$ и 30 ч. льда в 40 ч. воды смешивают с 25 ч. конц. HCl при 0°—5°. Полученный диазораствор постепенно приливают к р-ру 22,5 ч. II в 40 ч. 2 н. HCl и прибавлением насыщ. р-ра Na-ацетата выделяют краситель, окрашивающий волокна ацетатного шелка и найлона в светопрочный алый цвет. В. Уфимцев

47739 П. **Способ получения металлизируемого моноазокрасителя** (Verfahren zur Herstellung eines metallisierbaren Monoazofarbstoffes) [J. R. Geigy, A.-G.]. Швейц. пат. 312191, 29.02.56

Металлизируемые моноазокрасители общей ф-лы (I) (R и R' — ацил, X — заместитель, обычного для азокрасителей типа) получают диазотированием производного 6-ациламино-2-аминофенола и последующим сочетанием с 2-ациламино-6-нафтол-8-сульфокислотой.

20,05 ч. 6-ацетиламино-4-хлор-2-аминофенола в 200 ч. воды и 25 ч. конц. HCl при 0°—5° диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды, нейтрализуют $NaHCO_3$ минер. к-ту и полученную диазосуспензию при 0°—5° смешивают с р-ром 29,7 ч. 2-карбометоксиамино-6-нафтол-8-сульфокислоты и 12 ч. соды в 200 ч. воды, 14 ч. 25%-ного водн. NH_3 и 50 ч. пиридина. Сочетание заканчивается после перемешивания 6 час. при 0°—5° и 16 час. при 20°, высаливают 5% NaCl (от объема реакционной массы). Отфильтровывают краситель, окрашивающий шерстяные волокна из кислой ванны в винно-красный цвет, переходящий при последующем хромировании в очень светопрочный серый. В. Уфимцев

47740 П. **Триазиновые красители.** Стробел, Вильямс (Triazine dyes. Strobel Albert Frederick, Williams William Wilson) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2768158, 23.10.56

Триазиновые красители (ТК) общих ф-л N=C(R')—N=C(R')—N=C—NH—NH—C(=R)NH_2 или {N=C(NHR')—N=C[NH—NH—C(=R)NH_2]—N=C—}$_2$R'' (R — O, S или NH; R' — остаток моноазокрасителя типа 3-карбокси- 4-(3'-метил-5'-оксопиразолилазо-4')- фенил, 4-(3'-карбокси-4'-оксифенилазо)-фенил, 3-карбокси-4-(2',4'-диокси-5'-карбоксифенилазо)-фенил, 3-сульфо-4-(1'-фенил- 3'-метил- 5'-оксопиразолилазо-4')- фенил, 3-карбокси-4-(1'-фенил-3'-метил -5' -оксопиразолилазо-4')-фенил, 3-карбокси-4-(3'-сульфокарбанилино-1'-ацетонилазо)-фенил или 2-хлор-4-(1'-окси-3'-сульфонафтилазо-2')-5-оксифенил; R'' — остаток 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (I), 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дисульфокислоты, 4,4'-диаминофенил-3,3'-дикарбоновой к-ты, 4,4'-диаминодифениламин-3-сульфокислоты, Na_2-соли 4,4'-диаминодифенилсульфон-3,3'-дисульфокислоты, ди-(метилового эфира) 4,4'-диаминодифенил-3,3'-дикарбоновой к-ты, Na_2-соли 4,4'-диаминодифенилмочевина-3,3'-дикарбоновой к-ты, 4,4'-диаминодифенилмочевина-3,3'-дисульфокислоты и 4,4'-диаминодифенилтиомочевина-3,3'-дикарбоновой к-ты), у которых 3-й активный атом галоида хлористого циануpa (II) конденсирован с гуанилгидразидом, семикарбазидом или тиосемикарбазидом, являются красителями, окрашивающими волокна хлопка и регенерированной целлюлозы и показывающими высшие прочности к мокрым обработкам после обработки Cu-отдающими реагентами по сравнению с обычными триазиновыми красителями, у которых 3-й атом галоида замещен на остаток анилина или другого подобного амина. 43,3 *г* 5-нитроантраниловой к-ты в 1500 *мл* воды нагревают до 65°, прибавляют 56 *мл* 30%-ного водн. р-ра $NaNO_2$, нагревают р-р до 65°, смесь выливают в охлажд. до 10° смесь 72 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды (смешение проводят в течение 40 мин. при 15° с прибавлением 200 *г* льда), размешивают 1 час при 13°, отфильтровывают нерастворимый осадок и прибавлением 5 *мл* 10%-ной NH_2SO_3H разлагают избыток HNO_2. 23,4 *г* 3-метилпиразолона-5 в 200 *мл* воды нагревают до 70°, прибавляют 20,5 *мл* 40%-ного водн. NaOH (pH 9), охлаждают до 25°, доводят водой до общего объема 250 *мл*, затем приливают к диазораствору и прибавляют 77 *мл* 4 н. Na-ацетата; сочетание заканчивается в течение 2 час.; отфильтровывают и сушат 61,2 *г* нитромоноазокрасителя, выход 87,6%. 30,6 *г* нитрокрасителя суспендируют в 500 *мл* воды и 10 *мл* 40%-ного водн. NaOH, прибавляют 36,5 *г* Na_2S, нагревают до 59° и размешивают 3 часа при 60—66°; по окончании восстановления охлаждают до 20°, подкисляют 27 *мл* лед. CH_3COOH, осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют 50 *мл* конц. HCl, вновь отфильтровывают осадок и оба осадка суспендируют в 350 *мл* воды; прибавляют 10 *мл* 40%-ного водн. NaOH, нагревают до 80°, фильтруют для удаления S, фильтрат охлаждают до 5° и отфильтровывают аминомоноазокраситель (III). 16 *г* I растворяют в 250 *мл* воды и 25 *мл* 20%-ного р-ра соды при 100°, охлаждают до 0°, прибавляют при 1—4° р-р 14,2 *г* II в 60 *мл* ацетона (растворение при 35°) с одновременным прибавлением избытка льда при pH 6, 7—7, размешивают 20 мин. при 2° и pH 6,8, прибавляют в течение 50 мин. 142 *мл* 0,531 н. NaOH для поддержания pH 5,5—6,5 (общая длительность конденсации 100 мин.). 22,5 *г* III при 100° растворяют в 750 *мл* воды, охлаждают до 60°, выливают на 600 *г* льда и приливают р-р продукта конденсации (ПК) из

I и II. Постепенно в течение ~ 5 час. поднимают т-ру от 0° до 45° с постепенным прибавлением 137,6 *мл* 0,531 н. NaOH и изменением pH от 10,3 до 6,7 и размешивают 16 час., получают р-р ПК из I, II и III. К этому р-ру при 27° прибавляют р-р 10,5 *г* β-гуанилгидразида (или 25 *г* тиосемикарбазида или 10,5 *г* семикарбазида) в 20 *мл* воды и 70 *мл* 3,7%-ной HCl и проводят 3-ю конденсацию в течение 165 мин. с повышением т-ры до 90—70° и постепенным прибавлением 293 *мл* 0,531 н. NaOH и изменением pH от 10,9 до 9,8, после чего прибавлением воды доводят общий объем до 3,5 *л*, прибавляют 0,5 *г* бикарбоната β-гуанилгидразида и размешивают 4,5 часа при 95° и изменении pH от 9,8 до 8,6, прибавляют 80 *мл* 20%-ного р-ра соды, перемешивают 30 мин. при 95°, охлаждают до 20° и отфильтровывают 48,5 *г* ТК, окрашивающего хлопковые волокна (ХВ) в оранжево-желтый цвет, приобретающий прочности к свету и мокрым обработкам при обработке Cu-солью смеси полимеров. Приведены примеры получения аналогичных ТК: а) из красителей *п*-фенилендиамин → салициловая к-та и 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота (IV)→2-метокси-5-метиланилин (щел.) → IV, II и β-гуанилгидразида; б) из 2 молей Cu-комплекса красителя 2-аминофенол-4-сульфокислота → 2-амино-5-нафтол-7-сульфокислота, 1 моля II и 1 моля β-гуанилгидразида или семикарбазида (окрашивает ХВ в рубиновый цвет). Приведен пример крашения ХВ указанными ТК. В. Уфимцев

47741 П. Способ получения кубовых красителей. Эккерт, Даунер (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Eckert Wilhelm, Dauner Walter) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 955084, 27.12.56

Кубовые красители (КК) получают конденсацией моно- или диаминоантрахинонов, содержащих в аминогруппах ⩾1 реакционный атом H, с (*п*-галоидбензоиланилидо)-антрахинон-2,1-(N)-акридонами общей ф-лы (I) (R — бензольное или нафталиновое ядро; X — галоид; в одном из положений 4,5 или 8 антрахинонового ядра содержится остаток бензофенона). Конденсацию проводят в высококипящем органич. р-рителе в присутствии галоидотнимающих средств и Cu или Cu-солей в качестве катализаторов. КК окрашивают хлопковые волокна (ХВ) в оливковые, фиолетовые и синие цвета с очень хорошими прочностями к стирке, кипячению с содой, хлору и свету. 6 вес. ч. 4-[4′-(4″-бромбензоил)-анилидо]-антрахинон-2,1-(N)-бензакридона (II), 4 вес. ч. 1-амино-4-бензоиламиноантрахинона (III), 8 вес. ч. Na-ацетата (IV) и 0,6 вес. ч. Cu-ацетата (V) кипятят 15 час. в 250 объемн. ч. $C_6H_5NO_2$ (VI), по охлаждении осадок отфильтровывают, промывают CH_3OH и кипятят с водой для удаления минер. в-в, получают КК, окрашивающий ХВ из бордо куба в синевато-оливковый цвет. Этот КК получают также 7 час. кипячением 8,5 вес. ч. 4-[4′-(4″-хлорбензоил)-анилидо]-антрахинон-2,1-(N)-бензакридона (VII), 5,8 вес. ч. III, 3,8 вес. ч. IV, 0,3 вес. ч. $CuCl_2$ в 250 вес. ч. дифенила. Аналогично получают следующие КК (указаны исходные в-ва, длительность кипячения, цвета куба и окраски ХВ): из 6 вес. ч. II, 2,5 вес. ч. 1-аминоантрахинона (VIII), 8 вес. ч. IV, 0,6 вес. ч. V и 250 объемн. ч. VI, 15 час., бордо, оливковый; 6 вес. ч. II, 4 вес. ч. 1-амино-5-бензоиламиноантрахинона, 8 вес. ч. IV, 0,6 вес. ч. V и 250 объемн. ч. VI, 15 час., красно-коричневый, оливковый; 5 вес. ч. 4-[4′-(4″-бромбензоил)-анилидо]-антрахинон-2,1-(N)-1‴,2‴-(N)-нафтакридона (IX), 3,1 вес. ч. III, 6,5 вес. ч. IV, 0,5 вес. ч. V и 200 объемн. ч. VI, 15 час., фиолетовый, синевато-оливковый; 4,8 вес. ч. IX, 2 вес. ч. VIII, 6,5 вес. ч. IV, 0,5 вес. ч. V и 200 объемн. ч. VI, 15 час., бордо, оливковый; 10 вес. ч. 5-[4′-(4″-бромбензоил)-анилидо]-антрахинон-2,1-(N)-бензакридона (X), 6,6 вес. ч. III, 13 вес. ч. IV, 1 вес. ч. V и 420 объемн. ч. VI, 15 час., синевато-красный, фиолетовый; 10 вес. ч. X, 4,2 вес. ч. VIII, 13 вес. ч. IV, 1 вес. ч. V и 420 объемн. ч. VI, 15 час., фиолетово-красный, фиолетовый; 4,1 вес. ч. 8-[4′-(4″-бромбензоил)-анилидо]-антрахинон-2,1-(N)-бензакридона (XI), 2,8 вес. ч. III, 5,5 вес. ч. IV, 0,4 вес. ч. V и 170 объемн. ч. VI, 15 час., винно-красный, темно-синий; 6 вес. ч. II, 1,15 вес. ч. 1,5-диаминоантрахинона, 4 вес. ч. IV, 0,3 вес. ч. V и 400 вес. ч. нафталина, 15 час., —, серо-оливковый. 10 вес. ч. 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-1′,2′-(N)-нафтакридона, 10,4 вес. ч. 4,4′-дибромбензофенона (XII), 11 вес. ч. IV и 0,6 вес. ч. V кипятят 7,5 час. в 370 объемн. ч. VI, отфильтровывают горячим, промывают спиртом и кипятят с водой IX, окрашивающий ХВ из темно-красного куба в прочный зеленый цвет. Аналогично получают из 3 вес. ч. 8-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензакридона, 3,3 вес. ч. XII, 4 вес. ч. IV, 0,3 вес. ч. V и 50 объемн. ч. VI, 10 час., XI, —, фиолетовый; из 42,5 вес. ч. 4-аминоантрахинон-2,1-(N)-бензакридона, 35 вес. ч. 4,4-дихлорбензофенона, 30 вес. ч. IV, 2,5 вес. ч. V, 2,5 вес. ч. Cu_2Cl_2 и 425 вес. ч. дифенила, 5 час., VII, бордо, зеленый. В. Уфимцев

47742 П. Способ получения кислотного красителя для шерсти антрахинонового ряда. Вейнанд (Verfahren zur Herstellung eines sauren Wollfarbstoffs der Anthrachinonreihe. Weinand Klaus) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 964083, 16.05.57

Кислотный краситель антрахинонового ряда (I) получают следующим рядом р-ций: а) *п*-нитробензилхлорид (II) конденсируют с C_6H_6 по Фриделю-Крафтсу, б) *п*-нитродифенилметан (III) восстанавливают, в) *п*-аминодифенилметан каталитически гидрируют в бензольном ядре, содержащем аминогруппу, г) полученный амин конденсируют с лейкохинизарином (IV) или хинизарином, и д) сульфируют. К 1000 ч. C_6H_6 при перемешивании понемногу прибавляют 210 ч. $AlCl_3$, затем 255 ч. II, нагревают до ~ 50° и размешивают 16 час. при 50°, выливают на воду и отделяют бензольный р-р III, отгоняют C_6H_6 и перегонкой в вакууме при 12 *мм* рт. ст. выделяют III, выход 80%. Восстановление III и дальнейшее гидрирование до *п*-бензилгексагидроанилина (V) проводят по обычным методам. 50 ч. IV и 100 ч. V размешивают 5 час. при 100°, прибавляют 300 ч. $C_6H_5NO_2$ и 1 ч. пиперидина, нагревают до т-ры кипения и выдерживают при этой т-ре 15—30 мин., по охлаждении выпадает продукт конденсации (ПК), выход > 90%. Сульфированием ПК получают I, окрашивающий шерстяные волокна в яркий синий цвет с хорошими прочностями к мокрым обработкам. В. Уфимцев

47743 П. Способ получения кубовых красителей. Браун, Рупп (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Braun Willy, Rupp Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 956260, 17.01.57

Кубовые красители (КК) получают галоидированием дигидропирантрена (I) и последующей обработкой полученного продукта окислителями. КК окрашивают хлопковые волокна (ХВ) в желто-коричневый до коричнево-желтого цвета, окраски обладают хорошими прочностями. В плав из 400 ч. безводн. $AlCl_3$ и 60 ч. мочевины при 40° при размешивании вносят 37,8 ч. I и при 50° в течение 30 мин. вводят 35 ч. Br_2, размешивают еще ~ 3,5 часа, выливают на лед, промывают

водой и сушат, получают 50 ч. дибромдигидропирантрена (II). 20 ч. II при размешивании при 60—70° вносят в 2000 ч. 96%-ной H_2SO_4 и размешивают 2,5 часа, по охлаждении выливают на лед и отфильтровывают 17,4 ч. КК, окрашивающего ХВ из фиолетово-красного куба в желто-коричневый цвет (в дальнейшем при КК указываются цвета куба и окраски ХВ). В р-р 37,8 ч. I в 2900 ч. $C_6H_3Cl_3$ при 150° в течение 30 мин. приливают р-р 35 ч. Br_2 в 290 ч. $C_6H_3Cl_3$ и размешивают еще 2,5 часа при той же т-ре, по охлаждении отфильтровывают 45 ч. II, который при окислении 96%-ной H_2SO_4 образует аналогичный КК. В плав 800 ч. безводн. $AlCl_3$ и 200 ч. мочевины вносят при 50—60° 75 ч. I и в течение 2 час. вводят в р-р 55 ч. Cl_2, выделяют 93,5 ч. дихлордигидропирантрена, который при окислении 96%-ной H_2SO_4 дает КК (фиолетово-красный, желто-коричневый). В плав 400 ч. безводн. $AlCl_3$ и 60 ч. мочевины при 40° вносят 37,8 ч. I, приливают в течение 1 часа 70 ч. Br_2 и размешивают при 60° до исчезновения Br_2. 40 ч. полученного тетрабромдигидропирантрена (III) суспендируют в 3600 ч. конц. H_2SO_4, прибавляют при 25—30° в течение 30 мин. 30 ч. $NaNO_2$ и размешивают еще 3,5 часа; выливанием на лед выделяют КК (фиолетово-красный, красноватый желто-коричневый). 22,6 ч. I растворяют при 180—190° в 750 ч. $C_6H_5NO_2$, охлаждают до 160° и в течение 4 час. приливают р-р 40 ч. Br_2 в 250 ч. $C_6H_5NO_2$, размешивают 1 час при 160° и 4 часа при 180—190°, по охлаждении выделяют 30,5 ч. III, окислением которого получают КК (фиолетовый, красноватый коричнево-желтый). В р-р 22,6 ч. I в 750 ч. $C_6H_5NO_2$ при 160° в течение 25 мин. приливают р-р 16,1 ч. SO_2Cl_2 в 60 ч. $C_6H_5NO_2$, размешивают 1 час и приливают в течение 30 мин. р-р 20 ч. Br_2 в 180 ч. $C_6H_5NO_2$, размешивают 3 часа при 160° и 1 час при 180—190°, по охлаждении выделяют 32,5 ч. I, содержащего Cl и Br. 3,5 ч. этого продукта вносят при перемешивании в р-р 1,5 ч. CrO_3 в 200 ч. 96%-ной H_2SO_4, перемешивают еще в течение 2 час. при 30—35 и выделяют КК (фиолетово-красный, коричнево-желтый). В. Уфимцев

См. также: Изучение синтеза прямого синего 46737. Фтор- и трифторзамещ. кристал. фиолетового 46869Бх. Связь хим. строения и бактер. активности ди- и трифенилметановых красителей 17908

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ.

Редактор *Н. А. Медзыховская*

47744. **Новейшие достижения в фармацевтической промышленности. Туомела** (Lääketeollisuuden viimeaikaisesta kehityksestä. Tuomela Veikko), Tekn. kem. aikakauslehti, 1957, **14**, № 19, 488—489 (финск.; рез. англ.)

Обзор некоторых новейших методов, применяемых в фармацевтич. пром-сти, и выпускаемых лекарственных препаратов. А. Вавилова

47745. **Современные проблемы лекарственных средств. Фукути** (Hukuti Genitiro), Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 3, 110—117 (японск.)

Обзор.

47746. **Львовский химико-фармацевтический завод. Паневин В. С., Арахов С. В.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 10, 40—44

47747. **О химико-фармацевтической продукции некоторых фирм Англии. Щукина М. Н.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 8, 53—59

47748. **О некоторых случаях несовместимости фармацевтических препаратов. Берал** (Despre unele incompatibilităţi farmaceutice. Beral H.), Farmacia (Romîn.), 1957, **5**, № 3, 249—256 (рум.)

47749. **Химико-фармацевтический завод «Акрихин». Герасимов П. И.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 10, 36—39

47750. **Химико-фармацевтический завод имени Л. Я. Карпова за годы советской власти. Майоров И. А.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 8, 25—32

47751. **Кислотосвязывающая способность гидроокиси алюминия. Элькерс** (Das Säurebindungsvermögen von Aluminiumhydroxyd. Oelkers H. A.), Arzneimittel-Forsch., 1957, **7**, № 10, 633 (нем.; рез. англ.)

При высушивании $Al(OH)_3$ теряет способность реагировать с разб. HCl. При осторожной дегидратации возможно приготовить из геля $Al(OH)_3$ (Алюдрокс) таблетки, обладающие такой же реакционной способностью, как жидкий препарат. А. Вавилова

47752. **Усовершенствование способа производства фенацетина на заводе «Фармакон». Лединег М. А.,** Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 76—77

Использование MnO_2 (отход витаминного произ-ва) в качестве катализатора при этоксилировании *n*-нитрохлорбензола позволило сократить продолжительность названного процесса с 36 до 19 час. Р-цию проводят с водяным обогревом (продолжительность разогрева 6 час., перепад т-р между рубашкой и реакционной массой $\leqslant 5°$). Полученный *n*-нитрофенетол (I) (т. пл. 57—60°) практически не содержит дихлоразоксибензола. Для восстановления I необходим подогрев I и р-ра Na_2S на 10—15° выше обычного. Применение предложенного метода и ряда других мероприятий, интенсифицирующих процесс произ-ва, позволяет получить фенацетин хорошего качества с выходом до 66%, увеличить мощность цеха примерно на 30%, заменить остродефицитный глицерин на отходы витаминного произ-ва, снизить расход отдельных видов сырья и энергетич. затраты, повысить производительность труда. А. Вавилова

47753. **К вопросу получения 3-хлордифениламина. Русецкий Л. О.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 9, 34—36

Разработана новая технологич. схема проведения р-ции декарбоксилирования 5-хлордифениламин-2-карбоновой к-ты (I) при получении 3-хлордифениламина (II). Условия введения процесса: т-ра $\sim 190°$, быстрое удаление CO_2 из реакционной массы, миним. температурное воздействие на I и II. Для создания этих условий применяют вакуум и процесс совмещают в одну стадию с очисткой и перегонкой II. Преимущества метода: выход II 90—92% теоретич. (считая на I); длительность процесса сокращена с 30—32 до 6—7 час.; упрощение технологич. схемы (вместо 13 аппаратов занято 7); сокращение энергетич. затрат (электроэнергии и пара); меньшее кол-во кубового остатка, легко удаляемого после прокаливания при 250—270°, что улучшает санитарные условия и облегчает труд. А. Вавилова

47754. **Получение *n*-аминосалицилата изоникотиновой кислоты. Уэрта-Ортега** (Preparación del para-amino-salicilato de isonicotil hidracida. Huerta Ortega Juan), Monit. farmac. y terap., 1955, **61**, № 1, 608, 205—208 (исп.)

47755. **Некоторые вопросы технического получения оксихинолина. Сукневич И. Ф., Майофис Л. С., Зайц К. А.,** Сб. научн. тр. Ленингр. хим.-фармацевт. ин-т, 1957, **2**, 27—30

Проведены опыты по замене нитрофенола (I) нитробензолом (II) в р-ции получения оксихинолина (III) по Скраупу. Преимущества такой замены: II более дешев и менее дефицитен, чем I; более спокойное

течение р-ции; устраняется опасность закупорки холодильника, наблюдаемая иногда при работе с I; II совершенно взрывобезопасен. Выходы III в обоих случаях примерно одинаковы. Условия непрерывного синтеза III по методу Скраупа в заводских условиях: конц-ия H_2SO_4 95%; т-ра наступления бурной фазы р-ции 90—113°; хорошее качество глицерина; отгонка воды в процессе р-ции. А. Вавилова

47756. **Усовершенствование производства норсульфазола.** **Массин Б. М.**, Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 49—51

47757. **Изучение новых путей получения норсульфазола.** **Штамм Л. К.**, Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 52—55

В результате лабор. опытов разработан новый технологич. процесс получения норсульфазола с более экономичным использованием сульфохлорида (I). Существующая схема дополнена тремя новыми стадиями (выделение твердого аминотиазола, сушка «дипроизводного» и р-ция «дипроизводного» с аминотиазолом в среде керосина), но вдвое сокращена мощность стадий получения I и водн. конденсации, а трудоемкое известковое омыление заменено щелочным. А. Вавилова

47758. **Получение норсульфазола из хлорвинила.** **Ясницкий Б. Г.**, Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 63—66

Разработан простой способ получения применяемого для синтеза норсульфазола хлорацетальдегида (I), заключающийся в пропускании газообразных хлорвинила (II) и Cl_2 через безнасадочные колонны с водой. Условия правильного ведения процесса: соотношение 1,05 моля II к 1 молю Cl_2; скорость подачи II 100 *г/мин* на 1000 *л* жидкости. Средняя скорость накопления I при этом 0,6—0,7% в час. Р-ры с конц-ией I до 12% стойки при хранении в течение $>$ 1 года. Применение метода на з-де «Красная Звезда» позволило: заменить импортную спиртоальдегидную смесь дешевым и доступным II; сократить расход $Cl_2 \sim$ в 1,5 раза; повысить т-ру ацилирования 2-аминотиазола, что привело к ускорению процесса и снижению расходного коэф. сульфохлорида с 3,65 до 3,0—2,8; улучшить условия труда. А. Вавилова

47759. **О сухом основании 2-аминотиазола в синтезе норсульфазола.** **Ясницкий Б. Г., Дольберг Е. Б.**, Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 56—59

Снижение расходного коэф. сульфохлорида при произ-ве норсульфазола (I) зависит от рационализации метода получения 2-аминотиазола (II). Опытами установлено: взаимодействие тиомочевины с р-рами хлоруксусного альдегида (III) (конц-ия 60—90%) проходит гладко с большим выделением тепла и приводит к выходам II 97—99,5%; осмоления продукта не наблюдают. Высококонцентрированный р-р солянокислого II нейтрализуют сухой кальцинированной содой или 40% NaOH. Кристаллич. продукт содержит 90% II и 10% NaCl и пригоден для получения I в органич. р-рителях. Изучена также ректификация р-ров III, содержащих 6—12% альдегида и 5—11% HCl. Разработан способ получения III в кристаллич. состоянии в виде димера, легко реагирующего с сухой тиомочевиной; полученный продукт содержит 100% солянокислого II. Основание II получают растиранием хлоргидрата II с твердым NaOH. А. Вавилова

47760. **Новое в производстве сульгина.** **Рабинович М. С., Ваничкина О. П.**, Материалы по обмену передов. опытом и научн. достиж. в хим.-фармацевт. пром-сти, 1957, № 1/11, 71—75

Предложен новый метод получения сульгина (I) сплавлением сульфаниламида с сульфатом гуанилмочевины (получен гидролизом дициандиамида 16%-ной H_2SO_4 при 95—98° с выходом 88% теоретич.) в присутствии соды. Метод проверен в производственных условиях. Дальнейшие опыты синтеза I с исключением из р-ции соды привели к увеличению выхода I с 80 до 63—64%. Применение этого метода улучшает условия труда (исключает из произ-ва взрыво- и пожароопасные в-ва), снижает стоимость сырья для произ-ва 1 *кг* I с 67 до 24 руб. А. Вавилова

47761. **Получение сульфадиазина.** **Ван Шичжун**, Синькэсюэ, 1954, № 4, 43—44 (кит.)

47762. **Извлечение растворимых в воде алкалоидов спорыньи из растительного сырья и водных растворов.** **Молнар, Галфи, Рейтцер** (Extraktion der wasserlöslichen Mutterkornalkaloide aus der Droge und aus wäßrigen Lösungen. Molnár I., Gálfi M., Reitzer S. Sz.), Pharmazie, 1956, **11**, № 8, 548—551 (нем.)

Изучено применение толуола (I) и его смесей с другими органич. в-вами для извлечения алкалоидов группы эрготоксина (II) и эргометрина (III). Найдено, что I является хорошим р-рителем для алкалоидов группы II и лишь частично извлекает группу III. При добавлении к I одноатомных фенолов (7% фенола или 10% трикрезола) наблюдается обратное соотношение. Смесь I с алифатич. спиртами (с 4—8 атомами С, напр. 5—7% *н*-бутанола, или 7% амилового спирта, или 7% октанола) хорошо и при этом в одинаковой степени извлекает алкалоиды обеих групп. Прибавление к I циклогексанола или цетилового спирта ухудшает растворяющую способность смеси в отношении водорастворимых алкалоидов. Смесь I с метилацетатом или метилформиатом обладает умеренной растворяющей способностью, одинаковой для обеих групп алкалоидов. А. Травин

47763. **Производство высокопроцентного никотина из табачных отходов.** **Дудзинский, Шабо** (Produkcja nikotyny wysokoprocentowej z odpadków tytoniowych. Dudziński Kazimierz, Szabo Gwido), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 1, 9—12 (польск.)

Описание оборудования з-да в Дебречине и произ-ва никотина из табачных отходов венгерским методом, отличительной чертой которого является паровая экстракция вместо водяной в диффузорах. З. Фабинский

47764. **Использование промышленных полупродуктов. Получение теобромина.** **Пуэбло-Торрес** (Aprovechamiento de subproductos industriales. Fabricación de teobromina. Puebla Torres Salvador), Ion, 1955, **15**, № 168, 374—382 (исп.)

47765. **Получение капсаицина из плодов красного перца** (*Capsicum annuum* L.). **Борковский, Ковалевский, Пасихова** (Otrzymywanie kapsaicyny z owoców pieprzowca rocznego (Capsicum annuum L.). Borkowski Bogusław, Kowalewski Zdzisław, Pasichowa Bożena), Biul. Inst. rośl. leczn., 1957, **3**, № 3, 216—221 (польск.; рез. русск., нем.)

Разработан простой способ выделения сырого капсаицина (I) из плодов красного перца (*Capsicum annuum* L.). Экстракцию I проводят в течение 30 час. в перколяторе непрерывного действия пентановой фракцией, полученной дистилляцией петр. эфира при $<$ 40°. Экстракт упаривают до ²/₃ объема и вымораживают при —5°. Выпавший осадок сырого I промывают и омыляют спирт. р-ром щелочи; подкисленный HCl р-р обесцвечивают активированным углем и инфузорной землей, а затем перекристаллизовывают 5 раз из петр. эфира. Полученный х. ч. I имеет т. пл. 63°,

ход 41,4% (от содержания I в плодах). Предложенный способ вполне решает вопрос получения I для фармацевтич. пром-сти. А. Вавилова

47766. О папаверноле **как примеси к папаверину.** **Лабенский А. С.** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 9, 36—38

При элюировании окиси Al, использованной в качестве адсорбента при очистке естественного папаверина (I), смесью хлороформа и метанола выделено в-во, дающее с H_2SO_4 фиолетовую окраску, аналогичную таковой для недостаточно очищ. хотя и имеющего правильную т-ру плавления I. Установлена идентичность этого в-ва с папаверинолом. А. Вавилова

47767. О приготовлении **препаратов лобелии. Лаццарини-Пекольт, Пинту-ди-Фигейреду, Нассименту;** (Titulação das preparações de lobélia. Lazzarini Pećkolt Oswaldo de, Pinto de Figueiredo Alcindo, Nascimento Rubem Do), Rev. brasileira farmác., 1954, 35, № 12, 477—484 (порт.)

47768. **Стабильность уретанов витамина А. Агава, Екои, Комори** (Agawa Toshio, Yokoi Shigeo, Komori Saburo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 686—688 (японск.)

2-нафтилуретан и дифенилуретан витамина А., получение которых описано в предыдущей работе (РЖХим, 1958, 1455) (содержание витамина А 1,2—1,3 · 10^6 м. е./г), сохраняли на стеклянной пластинке при 30° в течение различных периодов времени (до 10 дней), после чего определяли уменьшение содержания витамина А. Аналогичные опыты (с целью сопоставления результатов) проводили с несколькими образцами пальмитата витамина А, эфиров, полученных молекулярной дистилляцией, и т. д. Изучено также влияние смешивания с порошкообразным $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ или с антиоксидантами (N. D. G.A. и Tenox). Установлено, что уретаны более стабильны и менее чувствительны к т-ре, чем эфиры жирных к-т. Рекомендуется покрывать антиоксидантами поверхность порошкообразного уретана. Э. Тукачинская

47769. **Совместное получение биомицина и витамина B_{12}. Парфенова А. И., Ситникова Л. В., Цыганкова А. Д., Каракишишова Т. И.,** Мед. пром-сть СССР, 1957, № 8, 10—12

Возможно получение витамина B_{12} (I) как побочного продукта в произ-ве биомицина (II) при совместной ферментации в аппаратах емк. 50 $м^3$. Получение I ведется на регламентной ферментационной среде (крахмал 2%, кукурузный экстракт 1%, NH_4NO_3 0,7%, NaCl 0,2%, $CaCO_3$ 0,4%) с добавлением $CoCl_2$ (0,05 *мг* % не снижает продуцирования II). Совместная ферментация II рентабельна, так как I получают в кол-вах, достаточных для промышленного произ-ва чистого I. А. Вавилова

47770. **Исследования по приготовлению стойких инъекций витамина B_{12}. Койер** (Badania nad sporządzaniem trwałych iniekcji witaminy B_{12}. Kojer Ryszard), Acta polon. pharmac., 1957, 15, № 5, 359—369 (польск.; рез. русск., англ.)

При приготовлении инъекционных препаратов (ИП) витамина B_{12} (цианкобаламина) применяют в качестве р-рителя изотонич. (с добавкой 0,8% NaCl) водн. р-р 0,02 *M* NaH_2PO_4 (pH $\sim$4,6). К инъекционной жидкости не прибавляют бактерицидных средств (фенола); ампулы стерилизуют при 100° в течение 0,5 часа. Изготовление ИП и упаковку ампул проводят в условиях, исключающих действие света на витамин B_{12}. Контроль содержания витамина B_{12} в ИП проводят спектрофотометрич. измерением значения абсорбции при 361 *мμ*. А. Вавилова

47771. **Проблема получения концентратов витамина С из растительных продуктов в ГДР. Шёйнерт** (Zagadnienie naturalnych koncentratów witaminy C z surowców roślinnych w NRD. Scheunert A.), Techn. przem. spożywcz., 1956, 5, № 11, 390—392 (польск.); Ernāhryngsforsch., Ber. und Mitt. Inst. Frnahrungsforsch. Potsdam-Rehbrucke, 1956, 1, № 1, 58 (нем.)

47772. **Исследование самоокисления аскорбиновой кислоты. Чюрёш, Петро** (Examination of the autoxidation of ascorbic acid. Csűrös Z., Petro J.), Period. polytechn., 1957, 1, № 1, 3—23 (англ.)

Исследовано самоокисление аскорбиновой к-ты в зависимости от значений pH, т-ры и от применяемого нейтрализующего агента (KOH, NaOH и NH_4OH). Библ. 38 назв. А. Вавилова

47773. **Использование стеринов сульфатного мыла для синтеза стероидных гормонов. Халецкий А. М.,** Бум. пром-сть, 1957, № 10, 10—11

Обсуждаются возможности произ-ва β-ситостерина (I) из стеринов сульфатного мыла с целью применения I вместо холестерина в качестве исходного продукта для синтеза стероидных гормонов. Исследования автора показали, что при окислении I (в виде 3-ацетата-5,6-дибромпроизводного) протекают те же р-ции деградации молекулы, что и при окислении холестерина: окислением I получен 3-ацетат $\Delta^{5,6}$-дегидроэпиандростерон (т. пл. 168—169,5°), а из последнего синтезирован 17-метилтестостерон. Ю. Вендельштейн

47774. **Некоторые папоротники Грузии как промышленное сырье для получения лекарственного препарата. Гельбахиани П. Г.,** Тр. Тбилисск. мед. ин-та, 1957, 14, 23—83

Обзорная статья о применении папоротников в качестве сырья для получения лекарственных препаратов. Изучена динамика накопления действующих в-в в свежих корневищах мужского папоротника и разработана методика их колич. определения. Получен новый препарат «Филиксан» (I); изучены хим. свойства и описано заводское произ-во I. Предложены: р-ции характерные для I и метод колич. определения I в таблетках. Приведены данные клинич. испытания I. Произведено обсуждение полученных результатов. Библ. 112 назв. А. Вавилова

47775. **Антибиотики. Фрейтаг** (Antibiotica-spiegel. Freitag Rudolf), Kosm. Monatsschr., 1957, 6, № 8, 10—12 (нем.)

Краткий обзор в области открытия, получения и применения антибиотиков. В. Уфимцев

47776. **Стабилизация пенициллиновых препаратов при помощи дегидратирующих агентов. Тролле-Лассен** (Stabilisering af penicillinsalver ved hjaelp af vandbindende stoffer. Trolle—Lassen C.), Arch. pharmaci og chemi, 1957, 64, № 15, 725—735 (датск.; рез. англ.)

Показано, что для предупреждения разрушения препаратов (П) безводн. пенициллина при попадании в них даже незначительных кол-в влаги необходимо добавлять в П некоторые водосвязывающие агенты (А). В качестве А были испытаны: высушенный картофельный крахмал, безводн. лактоза и смесь безводн. лимонной к-ты и двуосновного фосфата Na. Эти А вводили в кол-ве 1 и 3% в П, содержащие различные кол-ва воды. Установлено, что все три А подходят для указанной цели; наиболее эффективна буферная смесь, наименее — лактоза. На основе полученных результатов обсуждено практич. использование трех выше упомянутых обезвоживающих систем. А. Вавилова

47777. **Дициллин. Штернберг, Бениш, Соломон, Гимпу, Кону, Мисс, Андроник, Чокэнеля, Приалник, Илиан, Шрейбер** (Dicilina. (Dipenicilinat de N,N′-dibenziletilendiami-

na). Sternberg M., Benis B., Solomon A., Ghimpu, Renée, Conu Luliana, Miss A., Andronic I., Ciocanelea, Prialnic A., Ilian Alice, Schreiber Hermina), Rev. chim., 1957, 8, № 5, 339—341 (рум.; рез. русск., франц., нем., англ.)

Описаны способы получения N,N′-дибензилэтилендиамин-дипенициллината из кристаллич. пенициллина G или из различных промежуточных фаз при его экстракции или очистке. Даны указания по приготовлению некоторых галеновых форм (таблеток и инъекционных суспензий) и по методам химич. и микробиологич. анализа. А. Вавилова

47778. **О термолабильности Na-соли бензилпенициллина. Исаксен, Тролле-Лассен** (Notits om termolabiliteten af benzylpenicillinnatrium. Isachsen L., Trolle—Lassen C.), Arch. pharmaci og chemi, 1957, 64; № 18, 773—776 (датск.; рез. англ.)

Показано, что микробиологич. активность Na-соли бензилпенициллина количественно разрушается нагреванием сухого в-ва при 200° в течение ~ 30 мин.; в широком пределе понижение микробиологич. активности в зависимости от экстинкции образца при 400 mμ дает почти прямую линию. А. Вавилова

47779. **Еще о рационализации метода приготовления извлечения из листьев алоэ, предложенного академиком В. П. Филатовым для подкожных инъекций. Кутателадзе И. Г., Муджири К. С.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 137—138

Описан видоизмененный технологич. процесс получения извлечения из листьев алоэ, предложенного акад. Филатовым для подкожных инъекций, с заменой глицерина (консервирующее в-во) на этиленгликоль. А. Вавилова

47780. **Изучение иссопа узколистного с целью использования в качестве лекарственного растения. Муджири К. С., Хведелидзе Т. А.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 21—22

Из свежесобранного и высушенного на воздухе иссопа узколистного выделено эфирное масло со следующими показателями (приведены данные по отношению к свежему и воздушносухому материалу): выход 0,9—1, 1,8%; d^{20} 0,9723, 0,9305; $n^{20}D$ 1,4340, 1,4310; $[\alpha]^{20}D$ —13,4, —13,26; кислотное число 3,901, 0,6720; эфирное число 11,20, 7,46; эфирное число после ацетилирования 33,5, 34,361. Из остатка после отгонки эфирного масла выделено еще 0,18—0,2% алкалоида. Эфирное масло и р-р хлоргидрата алкалоида обладают спазмолитич. действием в отношении гладкой мускулатуры. В. Уфимцев

47781. **Методы изготовления лечебного препарата «Биос». Громаковский П. И., Гринюк М. А.,** Тр. Моск. вет. акад., 1957, 21, 266—269

Разработан производственный способ получения «Биоса» (I) — препарата, применяемого для лечения различных заболеваний животных. Ячмень замачивают, проращивают, сушат, освобождают от ростков, выдерживают для дозревания, затем дробят, затирают, осахаривают и фильтруют. Полученное сусло (крепость 11—14° Баллинга) кипятят и отфильтровывают через вату выпавшие в осадок белки. Фильтрат упаривают до мазеобразного состояния. Готовность I определяют по т-ре кипения (103—104°) и коэф. преломления, определяемому рефрактометрич. (1,477—1,485). Биологич. активность I проверяют дрожжевым методом: в колбы со стерильной синтетич. средой вводят I и дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, в контрольные колбы вместо I вводят стерильную воду. После термостатирования подсчитывают кол-во дрожжевых клеток (ДК) в камере Тома; сравнивая кол-ва ДК в контроле и опыте, определяют активность I; чем больше ДК в опытных колбах, тем активнее I. А. Вавилова

47782. **О препарате «папаин». Асатиани В. С., Муджири К. С.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 139—144

Разработан метод выделения препарата папаина из отечественного сырья — млечного сока папайи дубolистной. Препарат обладает удовлетворительной протеолитич. активностью и может быть использован для лечения желудочных заболеваний, в качестве противоглистного средства, при некоторых заболеваниях кожи, при опухолях и т. п. Приведена рецептура выделения папаина. В. Уфимцев

47783. **Соки растений взамен спиртных настоек и жидких экстрактов. Кутателадзе И. Г.,** Сб. тр. Тбилисск. н.-и. хим.-фармацевт. ин-та, 1956, кн. 8, 113—133

Разработана методика получения лекарственных препаратов непосредственно из соков растений. Для уничтожения ферментов и свертывания белковых в-в к соку прибавляют 15% спирта и 0,3% хлорэтона (для консервирования), нагревают 30 мин. при 80°, быстро охлаждают и вновь повторяют нагревание и охлаждение; выпавший осадок отделяют центрифугированием. Полученные соки не изменились при хранении в течение 3 лет при 15—35°. Приготовлены и испытаны в клинике с положительными результатами соки следующих лекарственных растений: ландыша майского, полевого хвоща, беладонны, валерианы (из корневищ) и ржавчинной наперстянки. В. Уфимцев

47784. **О методе изготовления настойки женьшеня. Чериковская Т. Я.** Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 55—58

Проверена биологич. активность 2-го, 3-го и 4-го извлечений из жмыхов корней женьшеня, остающихся после изготовления настоек. Установлено, что при изготовлении настоек (1 : 10 на 70%-ном спирте) из корня женьшеня методом перколяции для максим. использования ценного сырья следует производить не однократное, как указано в технич. условиях № 161—51, а трех- или четырехкратное извлечение. А. Вавилова

47785. **К вопросу о получении лекарственных препаратов методом экстрагирования. Станчиу, Исбэшеску** (Contribuţii la studiul soluţiilor extractive. Prepararea soluţiilor extractive apoase. Stanciu N., Isbăşescu Constanţa), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 4, 309—314 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Изучены факторы, влияющие на экстракцию (Э) при приготовлении мацератов, инфузов и декоктов: кол-во воды, используемой для Э медикаментозного сырья, подвергающегося Э, степень измельчения сырья, pH экстрагирующей жидкости и методы Э. А. Вавилова

47786. **О количественной задержке экстрагирующего агента при приготовлении водных настоек и отваров. Исаев, Милев, Минков** (Върху количественото задържане на извлечител при приготвяне на водни настойки и отвари. Исаев Ив., Милев Мих., Минков Евг.), Фармация (Бълг.), 1957, 7, № 3, 23—32 (болг., рез. русск.)

Установлено, что при изготовлении настоев и отваров часть экстрагирующего агента (воды) адсорбируется на растительном материале. Для более полного извлечения лекарственных в-в предложено заливать растительный материал значительно бо́льшим кол-вом воды по сравнению с предписанным. Указано кол-во воды, необходимое при приготовлении настоев и отваров из корней первоцвета и валерианы, из хинной

коры, травы горицвета, из толокнянки и наперстянки. А. Вавилова

47787. **Оценка качества спиртовых препаратов валерианы в биологических единицах. Вроцинский** (Ocena wartości przetworów alkoholowych waleriany w jednostkach biologicznych. Wrociński Tadeusz), Farmacja polska, 1955, 11, № 3, 52—55 (польск.)

47788. **Сравнительная эффективность различных эмульгаторов в различных условиях. Сирагуса, Хьюса, Беккер** (Comparative efficiency of various emulsifying agents using different equipment. Siragusa Josephine M., Husa William J., Becker Charles H.), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 5, 152—162 (англ.)

Исследована стабилизация масляных эмульсий при помощи камедей акации или трагаканта или неионогенных эмульгаторов (кельгин и смесь спэна с твином), а также их смесями, с применением различного эмульгирующего оборудования. Лучшим эмульгатором оказалась камедь акации, из оборудования — 2-ступенчатый гомогенизатор. Смеситель и ручной гомогенизатор на практике более пригодны для фармацевтов и дают удовлетворительные результаты. Наиболее легко эмульгируется касторовое масло; минер. масла приближаются к нему по легкости эмульгирования. Смеси эмульгаторов мало или не превосходят взятой отдельно камеди акации. В. Уфимцев

47789. **Упрощенная порошкообразная смачивающаяся основа для мазей. Ли, Кейвер, Noблс** (A simplified powdered, washable ointment base. Lee James A., Caver Phyllis, Nobles W. Lewis), Amer. J. Pharmacy, 1957, 129, № 6, 190—193 (англ.)

Предложена сухая основа для дерматологич. мазей, состоящая из одного хим. в-ва — Na-соли карбопола 934. Мази готовят без нагревания, смешивая сухие медикаменты с Na-солью карбопола 934 и постепенно добавляя воду при перемешивании. А. Вавилова

47790. **Некоторые возможности расширения ассортимента эмульсионных мазевых основ и методов исследования мазей. Грядунова Г. П., Прозоровский А. С.**, Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 35—41

Проверена возможность использования олеата Mg в качестве эмульгатора основ эмульсионных мазей (ЭМ). Найдено, что 25%-ный сплав олеата Mg с вазелином прочно эмульгирует до 50% (от веса сплава) воды, более дешев, имеет бóльшую водопоглотительную способность и легче распределяется по коже, чем вазелино-ланолиновый сплав. О консистентных свойствах и поведении ЭМ при хранении судят по величине предельного напряжения сдвига (ПНС), определяемой на приборе А. А. Симоняна (описание и схема приведены). Определенная величина ПНС, указывает на существование в мазях относительно прочных внутренних структур; повышение ПНС указывает на стабилизацию, а снижение — на разрушение эмульсии. А. Вавилова

47791. **Приготовление гранулированных порошков с активированным углем. Халабала, Малый** (Přípravek k přípravě zrněných prášků s adsorpčním uhlím. Chalabala Milan, Malý Josef), Českosl. farmac., 1956, 5, № 3, 154—157 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Найдено, что при изготовлении гранулированных порошков с активированным углем наилучший результат дает применение смеси, содержащей 70% угля, 20% бентонита и 10% аравийской камеди. Применение гидролизованного вишневого клея сообщает грануляту слишком высокую прочность и связанное с ней понижение распадаемости и способности к адсорбции. А. Травин

47792. **О приготовлении пенициллиновой мази и применении ее против трахомы. Аракава.** Японск. пат. 7049, 27.10.54

47793. **Вопросы промышленного таблетирования галеновых препаратов. Рохас** (Estudio galénico industrial de los comprimidos. Rojas S.), Monit. farmac. y terap., 1955, 61, № 1605, 145—149; № 1606, 165—170 (исп.)

47794. **Загущающие целлюлозные производные как мазевые основы. Стейскал** (Gély, derivátů celulosy jako mastové základy. Stejskal Josef), Českosl. farmac., 1955, 4, № 3, 152—153 (чешск.)

47795. **Использование бентонитов в качестве сырья для приготовления медикаментов, сообщение I-а. Станчиу, Опари, Ченушару, Василаке** (Valorificarea bentonitelor indigene ca materii prime pentru prepararea medicamentelor. (Nota 1-a). Stanciu N., Opari A., Cenuşaru Florica, Vasilache Marieta), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 5, 432—441 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

Изучены свойства местных бентонитов, применяемых в качестве сырья для приготовления медикаментов (наполнители в пилюлях и таблетках). Введение местных бентонитов в фармацевтич. практику стандартизирует методы работы, улучшает качество ряда медикаментозных форм и заменяет некоторые импортные препараты отечественными. А. Вавилова

47796. **О быстрых методах анализа растворов никетамида (корамина). Гарсия-Фернандес** (Control rápido de las soluciones de Niketamida (Coramina N. R.), García-Fernández J. C.), An. Direc. nac. quím., 1954, 7, № 13, 23—24 (исп.)

47797. **Извлечение тримиристина из масла укуýбы. Соарис-Котинью** (Extração de trimiristina do sêbo de ucuúba. Soares Coutinho Waldomiro), Rev. brasileira farmác., 1954, 35, № 7, 261—266 (порт.)

47798. **Определение хлорпромазина весовым методом. Блажек, Стейскал** (Vážkové stanoveni chlorpromazinu. Blažek Josef, Stejskal Zdeněk), Českosl. farmac., 1955, 4, № 5, 246—247 (чешск.)

Хлорпромазин (ларгактил, мегафен, аминозин), применяют в качестве противорвотного при применении наркоза, в психиатрии, педиатрии и для профилактики ревматич. и геморрагич. шока. Употребляется в виде таблеток по 25 *мг*, или в виде 0,5%-ного р-ра для внутримышечной инъекции и 2,5%-ного р-ра для внутривенной. Определение хлорпромазина весовым способом заключается в р-ции его с силиковольфрамовой к-той в среде HCl (к-ты). Точность метода 5%. Б. Адамец

47799. **Сравнение трех объемных методов определения тибиона. Чжан Юй-чжун, Ван Ци-ле, У Шу-лань** (A comparison of three volumetric methods for the determination of tibione. Chang Yu-chung, Wang Chi-li, Woo Su-h-lan), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 1, 17—22 (кит.; рез. англ.)

Исследованы 3 объемных метода определения тибиона (тиосемикарбазон *n*-ацетиламинобензальдегида) в чистом виде и в таблетках: аргентометрич., йодометрич. и с применением $FeCl_3$. Найдено, что все 3 метода дают точные результаты. Для чистых образцов рекомендуют применять йодометрич. метод, а для таблеток — метод с применением $FeCl_3$. Библ. 17 назв. А. Вавилова

47800. **Алкалиметрическое и аргентометрическое определение сульфатиокарбамида. Саболч, Божаи** (A szulfatiokarbamid meghatározása acidimetriás és argentometriás Mérőmódszerrel. Szabolcs Lajosné, Bozsai Imréné), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 3, 119—124 (венг.; рез. нем.)

Предложен алкалиметрич. и аргентометрич. способ определения сульфатиокарбамида (n-$H_2NC_6H_4SO_2NH$-$CSNH_2$). (I). При титровании 0,1 н. NaOH в р-ре в ацетоне в качестве индикатора применяют щел. голубой В 6; максим. отклонения от +0,9 до —0,16%. Титрование таблеток проводят в водно-ацетоновом р-ре в присутствии фенол-красного, так как щел. голубой В 6 сильно адсорбируется субстратом, содержащимся в таблетках, а фенол-красный в не чисто водн. р-рах меняет оттенок в области близкой к таковой щел. голубого В 6. С ионами Ag I образует трудно растворимое соединение (n-$H_2NC_6H_4SO_2NHC(SAg)=NH$); конец титрования 0,01 н. $AgNO_3$ определяют амперометрически; для предотвращения образования хлопьев осадка прибавляют желатину, причем вводят поправку на небольшое поглощение Ag желатиной. Максим. отклонения при аргентометрич. определении I от 1,03 до —0,31%. Ю. Вендельштейн

47801. Качественный анализ фармацевтических препаратов методом кристаллических налетов. Фигуровский Н. А., Борисова В. Г., Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 46—51

Получение на поверхности стекла кристаллич. налетов (КН) различных органич. в-в основано на методе «соляных налетов» Т. Е. Ловица, предложенном в 1804 г. Установлено, что на образование КН, рисунок которого характерен для данного в-ва, влияют р-ритель, конция в-ва, способ испарения и присутствие посторонних в-в. Для получения КН несколько капель р-ра испытуемого в-ва тонким ровным слоем распределяют на поверхности предметного стекла, последнее кладут на горизонтальную, лучше стеклянную, поверхность или в эксикатор с H_2SO_4, предохраняя от попадания пыли; свободное испарение происходит при ~ 20°; появление КН наблюдают по мере испарения р-рителя. Метод изучен на фармацевтич. препаратах: салициловой и бензойной к-тах, белом стрептоциде, дисульфане, сахарине, веронале, кофеине (основание), анестезине, резорцине, терпингидрате и фенолфталеине и предложен для их идентификации. Приведены фотоснимки (увеличены в 2,5 раза) КН 6 препаратов. А. Вавилова

47802. Применение дифениламина в качестве индикатора при диазотировании. Тао Дуань (Тао Duenn), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 2, 97—105 (кит.; рез. англ.)

Найдено, что дифениламин является хорошим индикатором при определении ароматич. аминов диазотированием. Данные, полученные в различных условиях опыта при титровании ароматич. аминопрепаратов, включая сульфапрепараты, местные анестетики и т. д., хорошо совпадают с результатами принятых методов. 1%-ная конц-ия дифениалмина достаточна для индикации; появляющаяся окраска устойчива даже после 24 час.; ошибка при титровании незначительна. Т-ра (до 27°) не оказывает заметного влияния на результаты титрования. Библ. 26 назв. А. Вавилова

47803. Капельный метод испытания аминосодержащих и гетероциклических азотсодержащих лекарственных препаратов с применением хлористого флуоресценна. Ту Ши-чжун (Tu Shi-shung), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 2, 107—112 (кит.; рез. англ.)

Предложен чувствительный метод для предварительных испытаний вышеназванных лекарственных препаратов (ЛП), основанный на конденсации гетероциклич. азотсодержащих и аминосодержащих ЛП с флуоресцеином с образованием родаминовых красителей. А. Вавилова

47804. Применение хроматографии на бумаге в анализе фармацевтических препаратов. Хасимото (Aplicação de cromatografia em papel na farmácia geral. Hashimoto Yohei), Rev. brasileira farmác., 1954, 35, № 8, 297—303 (порт.)

47805. Фотометрическое определение некоторых лекарственных веществ при помощи 4-аминоантипирина. Пфейфер, Манс (Photometrische Bestimmung einiger Arzneimittel mit 4-Aminoantipyrin. Pfeifer S., Manns O.), Pharmazie, 1957, 12, № 7, 401—408 (нем.)

Разработан метод фотометрич. определения некоторых лекарственных в-в, содержащих фенольную оксигруппу, при помощи индофенольной конденсации с 4-аминоантипирином в щел., водн. или водн.-спирт. среде в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ в качестве окислителя. Образующееся окрашенное соединение извлекают $CHCl_3$ и окрашенный экстракт фотометрируют. Показана применимость метода к исследованию галеновых препаратов и, в частности, к следующим в-вам: фенол, o- и $м$-крезол, n-хлорфенол, n-хлор-$м$-крезол, пирокатехин, гваякол, гваяколкарбонат, резорцин, тимол, карвакрол, симпатикомиметич. средства, салициловая к-та и ее производные, n-оксибензойная к-та и ее эфиры, α- и β-нафтолы, 8-оксихинолин, хинозол, ятрен, морин, рутин и витамин B_6. В. Уфимцев

47806. Комплексометрическое определение малых количеств атропина в рецептурных смесях. Крувчинский, Веремчук-Крозе (Kompleksometryczne oznaczanie małych ilości atropiny w formach recepturowych. Krówczyński Leszek, Weremczuk-Kroze, Franciszka), Dissert. pharmac. PAN, 1957, 9, № 3, 189—196 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения атропина (I) в кол-вах 1—10 *мг* в ампульных р-рах глазных капель с борной к-той и экстрактами белладонны, а также в порошках с экстрактами белладоны, MgO, $NaHCO_3$ и основным азотнокислым Bi. Метод заключается в осаждении I из р-ра йодовисмутатом К, фильтровании осадка, растворении последнего после промывания HCl и титровании выделенного Bi двухнатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты в присутствии тиомочевины и метиленового голубого. Из порошков и экстрактов I извлекают хлороформом. Сравнение результатов с другими методами показало, что ошибка определения в зависимости от медикаментозной формы колеблется в пределах 0,1—2,3%. А. Вавилова

47807. Рефрактометрический метод количественного определения коразола. Яворский Н. П., Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 69—71

Разработан рефрактометрич. метод колич. определения (применяемого как аналептическое средство) х. ч. коразола в р-рах (р-ритель дистил. вода), приготовленных в весовой и весо-объемной конц-ии. Определяют показатель преломления приготовленных р-ров и рассчитывают средний прирост его, приходящийся на 1% растворенного в-ва (при 20° ±0,1°). Быстрота определения и точность результатов (погрешность ~ 0,1%) позволяют предложить рефрактометрич. метод как дополнение к хим. методу определения коразола, принятому Ф VIII. А. Вавилова

47808. Колориметрический метод определения хлорбутанола. Рем, Мейдер (A colorimetric assay for chlorobutanol. Rehm C. R., Mader W. J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed. 1957, 46, № 10, 621—623 (англ.)

Разработан колориметрич. метод определения хлорбутанола (1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2) (I) в парентеральных препаратах. Метод основан на образовании окрашенного комплекса при взаимодействии иона Fe^{3+} и продукта р-ции I и гидроксиламина в щел. р-ре. Поглощение конечного р-ра при 500 *мμ* находится в прямой зависимости от конц-ии I. Определены

оптимальные условия образования окраски р-ра и предложен способ отделения I перегонкой с паром от нелетучих примесей, препятствующих определению. А. Вавилова

47809. **Колориметрическое определение сантонина. I. Метод с применением хлорного железа. Цао Чу-нин, Ша Ши-янь** (Tsao Chu-ning, Sha Shih-yen), Яосюэ сюэбао, Acta pharmac. sinica, 1957, 5, № 3, 225—233 (кит.; рез. англ.)

Разработан простой и быстрый метод колич. определения сантонина (I): спирт. экстракт, содержащий <0,25 *мг* I, выпаривают досуха, охлаждают, добавляют 3 *мл* H_2SO_4 (1 : 1) и 0,1 *мл* 0,8%-ного $FeCl_3$, снова нагревают в течение 10 мин., охлаждают водой, добавляют 3 *мл* 95%-ного спирта, хорошо перемешивают и переносят в поглотительную кювету. Отсчитывают трансмиссию в электрофотометре в пределах 35 мин. и рассчитывают результат, пользуясь стандартной кривой. Точность определений ±4%. Этим методом проанализировано 5 образцов Artemisia incana Keller и 2 образца таблеток I и I + каломель. Результаты опыта хорошо совпадают с результатами обычно применяемых методов. А. Вавилова

47810. **Колориметрический метод количественного определения кардиазола. Колушева, Ниньо** (Колориметричен метод за количественно определяне на кардиазола. Колушева А., Ниньо Н.), Фармация (Бълг.), 1956, 6, № 6, 19—23 (болг.)

Разработан колориметрич. метод колич. определения кардиазола (I) с точностью ±2%. Метод применим для определения I в ампульных р-рах кардиазол — HCl-хинин и кардиазол — HCl-эфедрин, а также в смеси с дигинормом, листьями наперстянки или теофилином. Установлен хим. состав продукта синего цвета, полученного при взаимодействии I с K-хроматом и H_2O_2 в сернокислой среде. А. Вавилова

47811. **Исследование препаратов, содержащих Mg-ацетилсалицилат. Аве** (Untersuchungen von Magnesium-acetyl-salicylat enthaltenden Präparaten nebst einigen Vorschlägen für die Prüfung. Awe W.), Arzneimittel-Forsch, 1957, 7, № 9, 568—572 (нем.; рез. англ.)

Изучение солей ацетилсалициловой к-ты с точки зрения возможности введения их в таблетки показало, что Mg-ацетил-салицилат является ценным лекарственным препаратом. Он устойчив в течение длительного времени и пригоден для получения галеновых препаратов. Предложены методы для качеств. и колич. оценки солей ацетилсалициловой к-ты, а также для комплексометрич. определения Mg-ацетилсалицилата. А. Вавилова

47812. **Исследование стабильности натриевой соли аденозинтрифосфорной кислоты. Падр, Какач** (Sledonání stability sodné soli kyseliny adenosintrifosforečné. Pádr Zdeněk, Kakáč Bohumil), Českosl. farmac., 1955, 4, № 2, 83—84 (чешск.; рез. русск., англ.)

47813. **К расчету диффузора непрерывного действия для экстракции лекарственного растительного сырья. Гончаренко Г. К., Соловьева М. С.,** Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 1957, 13, 119—127

Исследовано экстрагирование кофеина (I) из формовочного материала при 95—97° в диффузоре (Д) непрерывного действия; найдено, что за 13—14 мин. выход I 90%. Даны расчетные ф-лы определения рабочей длины и поперечного сечения Д для растительного материала (стебли, листья). Определены коэф. массопеpехода для различных скоростей движения материала и значение высоты единицы переноса для I. На основании полученных данных показана зависимость необходимой рабочей длины канала Д от выхода I на стадии экстрагирования. А. Вавилова

47814. **Современные фармакопеи. Сольди** (Le moderne farmacopée. Soldi A.), Farmaco. Ed. prat., 1957, 12, № 6, 265—285 (итал.)

47815. **Румынская Фармакопея VII издания. Рапапорт Л. И.,** Аптечн. дело, 1957, 6, № 5, 76—80

Описана румынская Фармакопея VII издания (РФVII). Особое внимание обращено на раздел «Общие замечания» (статьи: ампулы, инъекционные медикаменты, таблетки, эмульсии, медицинские облатки, колиры, ароматные воды, настои и отвары). В РФVII включены новые главы — Сыворотки и вакцины. Методы биологич. анализа. Антидоты и первая помощь при отравлениях. Расширена глава «Общие методы анализа». В конце РФVII приведены вспомогательные таблицы. В. Вавилова

47816. **Способы определения содержания сахарозы в водных растворах, в частности с Sirupus simplex Немецкой фармакопеи. 6. Штарк, Форелль** (Gehaltsbestimmungsmethoden für wäßrige Saccharoselösungen unter besonderer Berücksichtigung des Sirupus simplex DAB. 6. Stark Lothar, Forell Horst von), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 28, 629—630 (нем.)

Содержание сахарозы в р-рах сравнительно точно может быть определено поляриметрич. методом с внесением поправки на уд. вес р-ра. Рекомендуется пополнить этими данными Немецкую фармакопею 6 в отношении Sirupus simplex. В. Уфимцев

47817. **К фармакопейной статье о протамин-цинк-инсулине. Волдан** (K otázce lékopisného článku protamin-Zn-insulin. Voldan M.), Českosl. farmac., 1957, 6, № 7, 386—388 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Исследованы 2 способа биологич. оценки протамин-Zn-инсулина; на основании приведенных результатов и существующего положения в произ-ве рекомендуют метод, включающий ослабление белковых связей. А. Вавилова

47818. **Об испытании некоторых мазевых основ. Предложение к дополнению Германской Фармакопеи 6-го и 7-го издания. Часть III. Керн, Зальцман** (Über die Prüfung einiger Salbengrundlagen. Vorschlag für einen Nachtrag zum DAB. 6 bzw. für das DAB. 7. III Teil. Kern W., Salzmann O.), Pharmaz. Ind., 1955, 17, № 7, 269—271 (нем.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 24534.

47819. **К определению *м*-аминофенола в *n*-аминосалициловой кислоте по методу Фармакопеи США. Камлер, Секкей** (Meta-amminophenol in aminosalicylic acid by the U. S. P. method. Kumler W. D., Szekely I. J.), Drug Standards, 1957, 25, № 3, 69—72 (англ.)

47820 С. **Дезинфекционные средства. Саген** (Sagen). Чехосл. стандарт 665581, 1957 (чешск.)

47821 П. **Способ получения (2-оксо-8-окси-10-алкил-2,3,4,5,6,7,8,10-октагидронафтил-7)-метана и его гомологов. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно** (*Abe Yasuo et al*). [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8023, 7.12.54

9,7 *г* CH_3-*dl*-2-(2-ацетокси-1,10-диметил-3,4,5,6,7,10-гексагидронафтил-7)-пропионата (I) в 70 *мл* лед. CH_3COOH постепенно обрабатывают 40 *мл* 29%-ной H_2O_2, оставляют на ночь, нагревают до 50°, удаляют в вакууме CH_3COOH, остаток в 100 *мл* воды экстрагируют эфиром, экстракт промывают водой, р-ром $NaHCO_3$, р-ром $FeSO_4$, снова водой, удаляют эфир и получают 2,5 *г* 2-оксо-8-окси-аналог I, т. пл. 145°. Э. Тукачинская

47822 П. **Способ получения (2-оксо-1,10-диалкил-8-окси-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-метана и его го-**

23*

мологов. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Того (Abe Yasuo et al.) [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8026, 7.12.54

1,7 г CH_3 *dl*-2-(2-оксо-1,10-диметил-8-бром-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7), пропионата (I) в 200 *мл* эфира перемешивают 48 час. с 4,6 г Ag_2O, затем еще 22 часа с 2,5 г Ag_2O, отделяют AgBr, концентрируют р-р, остаток перекристаллизовывают из петр. эфира, получают 0,3 г 8-ОН аналога I, т. пл. 149—150°. Э. Тукачинская

47823 П. Способ получения (2-оксо-8,8-дигалоид-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной кислоты и ее α-производных. Абэ Асуо, Харукава Тюдзи, Мики Такуити [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1835, 7.04.54

1 г α-(2-оксо-10-метил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты (I) и 2 г N-бромсукцинимида в 500 *мл* CCl_4 кипятят 5 час. при солнечном и УФ-свете, полученный продукт экстрагируют водн. $NaHCO_3$ и прибавляют HCl (конго красный); получают 0,3 г 8,8-дибромпроизводного I, т. кип. 170—171° (бзл.).

Э. Тукачинская

47824 П. Способ получения α-(2-оксо-10-метил-2,5,6,10-тетрагидронафтил-7)-пропионовой кислоты и ее 8-бромпроизводного. Абэ, Харукава, Мики, Цуно [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1837, 7.04.54

0,5 г α-(2-оксо-10-метил-8-бром-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-пропионовой к-ты в 75 *мл* 1%-ного $Ba(OH)_2$ нагревают 4 часа при 60° и 1,5 часа при 80°, продукт промывают эфиром, подкисляют HCl и экстрагируют эфиром; получают 0,25 г α-(2-оксо-10-метил-2,5,6,10-тетрагидронафтил-7)-пропионовой к-ты, т. пл. 132—133° (разл.); 8-Br-производное, т. пл. 157—159° (разл.).

Э. Тукачинская

47825 П. Способ получения сложных эфиров гомологов (2-оксо-8-окси-10-алкил-2,5,6,7,8,10-гексагидронафтил-7)-уксусной кислоты. Абэ, Харукава, Исикава, Мики, Цуно, Тога (Abe Yasuo et al.) [Такэда якухин когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8025, 7.12.54

8 г *l*-сантоновой к-ты (I) в 250 *мл* эфира и 7 г Ag_2O перемешивают 7 час. при ~20°, оставляют на ночь, перемешивают 4 часа с 5 г CH_3J и 4 часа с добавочными 5 г CH_3J; отделяют AgJ, р-р концентрируют и получают 4,5 г метилового эфира I, т. пл. 117,5°, $[\alpha]^{31}D$ —21,5°. Э. Тукачинская

47826 П. Способ получения салициламид-О-уксусной кислоты и ее солей. Идзуми, Кубота, Осимо [Йоситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 874, 11.02.56

Салициламид-О-уксусную к-ту (I) получают обработкой салициламида (II) моногалоидуксусной к-той. К р-ру 90 г NaOH в 300 *мл* воды прибавляют 68 г II (т. пл. 138—140°), при ~50° при перемешивании прибавляют 94 г $ClCH_2COOH$, нагревают 1 час при 110—115°, по окончании р-ции охлаждают, подкисляют HCl (к-той) до pH 2 и отфильтровывают 75 г продукта. Последний растворяют в водн. р-ре $NaHCO_3$, отфильтровывают II и подкислением фильтрата до pH 2 выделяют 45—48 г I, выход 46—49,1% (с учетом регенерации 25 г II, выход 73,5—78,5%), т. пл. 218—219°. К суспензии 370 г соды в 800 *мл* воды прибавляют 68 г II, растворяют при нагревании, прибавляют 94 г $ClCH_2COOH$, нагревают 1 час при 105—110°, охлаждают и подкислением HCl (к-той) до pH 2 выделяют ~80—82 г продукта, из которого аналогично выделяют 14 г II и ~65 г I, выход 66,8% (с учетом регенерации II 84,5%). С. Петрова

47827 П. Способ получения двухкомпонентных молекулярных соединений из этилизоамилбарбитуровой кислоты и салициламида. Куроянаги. Японск. пат. 897, 11.02.56

Молекулярные соединения 1 : 1 (МС) из этилизоамилбарбитуровой к-ты (I) и салициламида (II) получают нагреванием в р-ре или сплавлением смеси равномолекулярных кол-в исходных компонентов. 6,22 г I и 3,78 г II при нагревании растворяют в спирте или ацетоне, упаривают и при охлаждении конц. р-ра выкристаллизовывается МС, пластинки, т. пл. 124°. МС отфильтровывают и сушат. Аналогичные результаты получают при сплавлении 0,226 г I и 0,137 г II.

С. Петрова

47828 П. Выделение никотинамида из его смесей с изомерами. Уилберт (Separation of nicotinamide from its isomers. Wilbert Godfrey) [Nepera Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2750391, 12.06.56

Для получения чистого никотинамида (I) патентуется новый способ выделения I обработкой смеси I с его изомерами в водн. среде эквимолекулярным кол-вом щавелевой к-ты (II) при 78—85°; оксалат I кристаллизуют охлаждением р-ра до 15—20°, суспендируют в низшем алифатич. спирте, напр. в метаноле (III), в суспензию пропускают газообразный NH_3 до pH 8—9, отфильтровывают оксалат NH_4, из р-ра в III выделяют чистый I дробной кристаллизацией с выходом 66—77% от кол-ва I, содержащегося в смеси; образующийся оксалат NH_4 используют вместо II, причем водн. р-р смеси изомеров в этом случае подкисляют H_2SO_4 до pH 2 при 90° и кристаллизуют из него оксалат I. Получаемый I отвечает всем требованиям фармакопеи. Примеры (в вес. ч.). а) К 1400 ч. воды и 151,28 ч. технич. II прибавляют 146,56 ч. смеси I (~ 60%), пиколинамида (~25%) и изоникотинамида (~15%) с т. пл. 114,5—116°, нагревают при размешивании до 80°; охлаждают при перемешивании до ~17°, осадок оксалата I фильтруют, промывают небольшим кол-вом холодной воды и перекристаллизовывают из 1500 ч. воды (нагревая до 70° и охлаждая затем до 15°), сухой оксалат I суспендируют в 200 ч. безводн. III и пропускают NH_3 при 30—35° до pH 8—9, нагревают до 40°, отфильтровывают оксалат NH_4, промывают 25 ч. III, объединенные фильтраты обесцвечивают углем, упаривают до 0,6 первоначального объема, охлаждают до 20° и выделяют большую часть I; из маточных р-ров кристаллизуется еще некоторое кол-во I, всего ~71% первоначально содержавшегося в смеси, т. пл. 128,3—130°. б) II примера (а) заменяют оксалатом NH_4, образующимся при выделении свободного I из оксалата, причем р-р подкисляют H_2SO_4 до pH 2 и нагревают до 90°, после чего охлаждают до 19°; далее поступают как в (а), используя таким образом отработанную II.

Н. Эвергетова

47829 П. Способ получения формилпиперазинов. Фудзии, Тэрукадзу, Томино Копти, Ватанабэ, Хороясу [Танабэ Сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5527, 2.09.54

Обработкой пиперазина (I) эфиром или амидом муравьиной к-ты получают 1-формилпиперазин (II) и 1,4-диформилпиперазин (III). К р-ру 8,6 ч. I в ~2-кратном кол-ве CH_3OH приливают по каплям 7,2 ч. метилформиата и размешивают несколько часов, перегонкой в вакууме выделяют 7 ч. II, т. кип. 115—120°/4 *мм* (пикрат, т. пл. 191—192°, разл.), и 3 ч. III, т. кип. 167—172°/1 *мм*, т. пл. 128—129°. К 8,6 ч. I прибавляют 4,95 ч. формамида и нагревают ~ 3 часа при 40—50°, перегонкой в вакууме выделяют 5,7 ч. II и 3,4 ч. III.

С. Петрова

47830 П. Получение Са-соли 5,6,7,8-тетрагидро-N⁵-формилптероиновой кислоты и ее амидов алифатических аминокислот (Production of calcium salts of 5,6,7,8-tetrahydro-N⁵ formyl pteroic acid and aliphatic amino acid amides thereof) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 735112, 17.08.55

Патентуются Са-соли I и амидов алифатич. амино-

кислот I (I — 5,6,7,8-тетрагидро-N^5-формилптероиновая к-та) и способ их получения р-цией I или амида алифатич. аминокислоты I с неорганич. соединением Ca в водн. среде или обработкой 5,6,7,8-тетрагидро-N^{10}-формилптероиновой к-ты или 5,6,7,8-тетрагидро-N^5, N^{10}-диформилптероиновой к-ты или их амидов алифатич. аминокислот водн. р-ром NaOH; образующийся щел. р-р Na-соли нагревают до 80—100° и подкисляют, получая I или амид алифатич. аминокислоты I, из которых Ca-соли получают действием неорганич. соединения Ca в водн. среде при pH 7—14 (предпочтительно при 10—13). В качестве неорганич. соединения Ca применяют $CaCl_2$ и разбавляют реакционную смесь смешивающимся с водой органич. р-рителем для осаждения Ca-соли. Амидогруппа алифатич. аминокислоты может быть производной глутаминовой, аспарагиновой к-т или глицина, лейцина, аланина, изовалина или цистеина. В примере 5,6,7,8,-тетрагидро-N^5-формилптероилглутаминовую к-ту (II) превращают в Ca-соль указанными выше способами или обработкой Ba-соли II в водн. среде $CaSO_4 \cdot N^5$, N^{10}-диформилптероиновую к-ту и ее эмиды алифатич. аминокислот получают р-цией птероиновой к-ты или ее амида алифатич. аминокислоты с 98—100%-ной HCOOH, предпочтительно в присутствии уксусного ангидрида. Ba-соль II получают р-цией птероилглутаминовой к-ты (III) с HCOOH, образующуюся N^{10}-формил-III гидрируют в присутствии окиси Pt, получая 5,6,7,8-тетрагидро-N^{10}-формил-III; последнюю для получения соответствующего N^5-формилпроизводного нагревают при щел. pH, прибавляют водн. р-р $BaCl_2$ для осаждения примесей, а образующуюся Ba-соль осаждают прибавлением к профильтрованному р-ру спирта. Ю. Вендельштейн

47831 П. Способ получения моноформил-1,4-дигидразин-2,3-диазинов. К у н ц е (Verfahren zur Herstellung von Monoformyl-1,4-dihydrazino-2,3-diazinen. K u n z e W i l h e l m) [Cassella Farbwerke Mainkur A. G.]. Пат. ФРГ 958561, 21.02.57

Патентуется способ получения моноформил-1,4-дигидразин-2,3-диазинов постепенным прибавлением к 1 молю 1,4-дигидразин-2,3-диазина ⩽ 1 моля формилирующего в-ва при т-ре <40° и последующим нагреванием смеси при более высокой т-ре для завершения р-ции. Патентуемые соединения обладают сравнительно с неформилированными диазинами значительно более высоким, снижающим кровяное давление действием при интрадуоденальном применении в уменьшенных дозах. П р и м е р (а). 93,5 ч. свежеприготовленного, перекристаллизованного и высушенного в вакууме при 50° 1,4-дигидразинфталазина (I) размешивают с 300 ч. 95%-ного спирта, при 30° прибавляют по каплям в течение 1 часа 27 ч. 85%-ной HCOOH и размешивают 3 часа при 40°, постепенно прибавляя еще 300 ч. спирта. Смесь нагревают при перемешивании еще 3 часа при 80°, фильтруют, промывают спиртом и сушат. Получаемый моноформил-I разлагается при медленном нагревании при 290—295°, при быстром — т. разл. 265°, под действием разб. минер. к-т быстро расщепляется на компоненты. (б). Аналогично (а) из 1,4-дигидразин-6-азафталина (II) и HCOOH получают моноформил-II, состоящий из смеси 1-и 4-моноформил-II, т-ра плавления при медленном нагревании 227—230°, после предварительного спекания при 219°. (в). К смеси 95 ч. I и 300 ч. 95%-ного спирта постепенно прибавляют при 20° 36 ч. метилового эфира HCOOH, в течение 2 час. при размешивании повышают т-ру до 80°, выдерживают при этой т-ре 12 час., охлаждают, фильтруют, промывают спиртом и сушат в вакууме при 50°, получают продукт, идентичный полученному в примере (а). Ю. Вендельштейн

47832 П. Соли замещенных птеридинов и способ их получения. Р о т (Salts of substituted pteridines and method of preparing the same. R o t h B a r b a r a) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2737514, 6.03.56

Патентуются устойчивые соли формилтетрагидроптероиламинокислот, в частности соли 5-формил-5,6,7,8-тетрагидроптероилглутаминовой к-ты (I) с HNO_3 и $(COOH)_2$, обладающие свойствами витамина, способствующие росту *Leuconostoc citrovorum*, цыплят, крыс, мышей и усиливающие гематопоэз (кроветворение) при некоторых видах анемии у человека, и способ очистки щел. и щел.-зем. солей I, в частности Ca-соли I, р-цией этих солей с HNO_3 или $(COOH)_2$, выделением образовавшихся солей I с указанными к-тами и превращением их в щел. или щел.-зем. соли I действием соединения щел. или щел.-зем. металла, образующего эти соли. П р и м е р ы. 1 ч. Ca-соли I с $4{,}8 \times 10^6$ *ед.з/мг* (*ед.з* — ед. Зауберлиха) растворяют в 5 ч. воды и прибавляют 25 ч. 5 н. HNO_3; выпадающий белый осадок фильтруют, сушат и получают 0,73 ч. соли с активностью $6{,}67 \times 10^6$ ед. *з/мг*; аналогично из 2 ч. Ba-соли I с активностью $3{,}67 \times 10^6$ *ед з/мг*; получают 1,43 ч. соли I с HNO_3 повышенной активности, причем окрашенные примеси остаются в фильтрате; аналогично из NH_4-соли I и $(COOH)_2$ получают соль I и $(COOH)_2$. Для получения чистой Ca-соли I в 6,5 ч. воды растворяют 1,28 ч. Ca-соли I с 3,36 *ед. з/мг*, прибавляют 30 ч. 5 н. HNO_3, осадок фильтруют, промывают разб. HNO_3, спиртом, ацетоном, сушат, полученный осадок (0,61 ч.) растворяют в 5 ч. 1 н. NaOH, нейтрализуют до pH 7, прибавляют 0,15 ч. $CaCl_2$ в виде 30%-ного р-ра и 25 ч. 99%-ного спирта, осадок фильтруют, промывают спиртом и сушат в вакууме, получая 0,54 ч. Ю. Вандельштейн

47833 П. Способ получения 2,4-диметил-6-аминопиримидина. Н а й т о Т а к э о, С а н о К о д з и [Дайити сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4424, 19.07.54

2,4-диметил-6-аминопиримидин (I) получают нагреванием ацетонитрила с $NaNH_2$ в среде инертного р-рителя или без него. К 10 ч. тонкоизмельченного $NaNH_2$ в 20 ч. ксилола при 20° приливают по каплям при перемешивании 35,8 ч. ацетамида, кипятят 2 часа при 100—120°, по охлаждении разбавляют 200 ч. воды, ксилольный слой удаляют и упариванием в вакууме водн. слоя выделяют кристаллизующееся масло, к нему прибавляют 15 ч. NaOH, охлаждают и отфильтровывают 25—26,8 ч. I, выход 70—75%, т. пл. ∾ 180—182°. К 10 ч. тонкоизмельченного $NaNH_2$ при 20° по каплям при перемешивании приливают 50 ч. ацетонитрила, кипятят 2,5 часа при 140°, отгоняют избыток ацетонитрила, разбавляют 200 ч. воды, упаривают в вакууме, нейтрализуют 20 ч. NaOH и по охлаждении отфильтровывают 36 ч. I, выход 72%. С. Петрова

47834. П. 3-бензилгидантоин и способ его получения. К л о з (3 — benzylhydantoin and process. C l o s e W a r r e n J.) [Abbott Labs]. Пат. США 2759002, 14.08.56

Патентуется 3-бензилгидантоин, обладающий превосходным антиконвульсивным действием при небольшой токсичности, являющийся сильным защитным средством от электрошока и применяемый для лечения эпилепсии, а также способ его получения кипячением приблизительно эквимолекулярных кол-в гидантоина и галоидного бензила в присутствии акцептора протонов, напр. K_2CO_3, в водн. р-ре ацетона, удалением р-рителя и выделением твердого продукта. П р и м е р. Смесь 50 *г* гидантоина, 83 *г* безводн. K_2CO_3, 103 *г* бромистого бензила и по 400 *мл* ацетона и воды кипятят в течение ночи, ацетон отгоняют, остаток охлаждают и обрабатывают эфиром. После дальнейшего охлаждения смесь фильтруют и получают 50—58 *г* твердого продукта (выход 52—61%), т. пл. 140—141°

(сп.), найдено N — 14,83; высчитано N для $C_{10}H_{10}N_2O_2$— 14,73. Бромистый бензил можно заменить хлористым или йодистым, а K_2CO_3 — Na_2CO_3, C_2H_5ONa, гидридом Na, NaOH или KOH; вместо ацетона можно применять спирт и C_6H_6. Ю. Вендельштейн

47835 П. Способ получения 2-бензолазо-1-нафтол-4-сульфамида и его производных. Уэда, Ито [Дайнихон Сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 3825, 6.06.55

Диазотируют анилин или его алкил-, галоид-, карбокси-, карбамидо-, сульфо- или сульфамидопроизводные; сочетанием полученного диазосоединения с 1-нафтол-4-сульфамидом (I) или его N-арилпроизводными получают соответствующие производные 2-бензолазо-1-нафтол-4-сульфамида. Последние пригодны в качестве лекарственных средств для борьбы с энцефалитом, детским параличом и аналогичными вирусными инфекциями. 0,45 *г* I растворяют при размешивании в 2,5 *мл* 5%-ного водн. NaOH и 10 *мл* воды, приливают р-р 0,186 *г* анилина, диазотированного при 5° в течение 4 час. 0,15 *г* $NaNO_2$, избыток к-ты нейтрализуют Na-ацетатом, осадок 2-бензолазо-1-нафтол-4-сульфамида кристаллизуют из C_2H_5OH, выход 0,5 *г*, красные иглы, т. пл. 267° (разл.) Аналогично из 0,45 *г* I и 0,21 *г* *n*-толуидина получают 0,4 *г* 2-(*n*-толуолазо)-1-нафтол-4-сульфамида, красные иглы, т. пл. 275° (разл.); из 0,45 *г* I и 0,27 *г* *n*-аминобензойной к-ты (II) — 0,5 *г* 2-(*n*-карбоксибензолазо)-1-нафтол-4-сульфамида, красные иглы, т. пл. 275° (разл.); из 3 *г* 1-нафтол-4-сульфанилида и 1,4 *г* II — 3 *г* 2-(*n*-карбоксибензолазо)-1-нафтол-4-сульфанилида, оранжево-красные иглы, т. пл. 275° (разл.). Р-р 0,93 *г* анилина в 5 *мл* 38%-ной HCl и 25 *мл* воды при 5° диазотируют р-ром 0,75 *г* $NaNO_2$ в 13 *мл* воды, через 4 часа р-ция заканчивается, нейтрализуют приливанием по каплям р-ра Na-ацетата, а затем р-р диазосоединения приливают к р-ру 3,4 *г* *n*-(1-нафтол-4-сульф)-амидобензойной к-ты (III) в 100 *мл* CH_3OH и 5 *г* пиридина, через 16 час. отфильтровывают и кристаллизуют из CH_3OH *n*-(2-бензолазо-1-нафтол-4-сульф)-амидобензойную к-ту, выход 2,8 *г*, красные иглы, т. пл. 281° (разл.). Аналогично из 0,93 *г* анилина и 3,4 *г* *o*-(1-нафтол-4-сульф)-амидобензойной к-ты получают 2,5 *г* *o*-(2-бензолазо-1-нафтол-4-сульф)-амидобензойной к-ты, красно-оранжевые иглы, т. пл. 254° (разл.); из 1,4 *г* II и 3,4 *г* III — 3 *г* *n*-[2-(4'-карбоксибензолазо)-1-нафтол-4-сульф] - амидобензойной к-ты, оранжевые иглы, т. пл. 291° (разл.); из 1,1 *г* *n*-толуидина и 3,4 *г* III — 2,5 *г* *n*-[2-(4'-толуолазо)-1-нафтол-4-сульф]-амидобензойной к-ты, красные иглы, т. пл. 307° (разл.); из 2,5 *г* *n*-*н*-октиланилина и 3,5 *г* III — 4 *г* *n*-[2-(4'-*н*-октилбензолазо)-1-нафтол-4-сульф] - амидобензойной к-ты, красные иглы, т. пл. 293° (разл.); из 1,1 *г* *n*-толуидина и 3,3 *г* *o*-(1-нафтол-4-сульф)-амидобензамида — 3,5 *г* *o*-[2-(4'-толуолазо)-1-нафтол-4-сульф]-амидобензамида, красные иглы, т. пл. 278° (разл.)

В. Уфимцев

47836 П. Способ получения N-(*n*-сульфамидобензил)-тиомочевины. Ямада, Тибата, Цурии [Табэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6472, 13.09.55

N-(*n*-сульфамидобензил)-тиомочевину (I) получают обработкой *n*-аминометилфенилсульфамида (II) неорганич. роданистыми солями. К 4,5 *г* хлоргидрата II прибавляют 1,7 *г* NH_4CNS и сплавляют 30 мин. при 140—150°, выливают в воду и кристаллизацией выделившихся кристаллов из водн. спирта и конц-ией маточного водно-спирт. фильтрата выделяют 0,5 *г* N, N'-*бис*-(*n*-сульфамидобензил)-тиомочевины (III), т. пл. 253° (разл., из водн. CH_3OH). Дальнейшим упариванием маточного фильтрата выделяют 3 *г* I, выход 60,9%, т. пл. 174—175° (разл., из воды). 4,5 *г* хлоргидрата II и 1,7 *г* NH_4CNS в 25 *мл* ксилола кипятят 4 часа, по окончании р-ции фильтруют и аналогичной кристаллизацией из водн. спирта выделяют 0,4 *г* III и 2,5 *г* I, выход 50,7%.

С. Петрова

47837 П. Способ получения нового аминодиолового соединения (Verfahren zur Herstellung einer neuen Aminodiolverbindung). [Parke, Davis & Co]. Австр. пат. 180059, 10.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5372 (нем.)].

Патентуемые аминодиолы общей ф-лы $R'R^2C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot CH_2OH$ (R' и R^2 — одинаковые или различные H, низший алкил или алкоксигруппа) являются промежуточными продуктами при синтезе антибиотиков. Их получают восстановлением β-замещенных α-амино-β-оксипропионовых эфиров при 20—125° в инертном р-рителе и давл. 70—560 *атм* с катализатором, напр. скелетным Ni. В данном случае применяют псевдоформу β-замещенных α-амино-β-оксипропионовых эфиров, где R' и R^2 — H. Гидрируют этиловый эфир *dl*-ψ-α-амино-β-окси-β-фенил-пропионовой к-ты со скелетным никелем 2 часа при 50° и 175 *атм* в абс. спирте. После обработки выделяют *dl*-I (I — ψ-фенил-2-аминопропандиол-1,3) в виде масла. Ацетилированием *dl*-I получают *dl*-ψ-I-фенил-2-ацетамидо-3-ацетоксипропанол-1, т. пл. 168—169,5°. При омылении диацетата получают снова I, т-ра плавления которого после перекристаллизации 130—132°. Аналогичным образом, исходя из этилового эфира *l*-ψ-α-амино-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты получают *l*-I. При гидрировании метилового эфира *dl*-α-амино-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты образуется *dl*-1-фенил-2-аминопропандиол-1,3. Описаны также 1-(2'-метилфенил)-2-аминопропандиол-1,3, *dl*-ψ-1-(3',4'-диметилфенил)-2-аминопропандиол-1,3; *dl*-ψ-1-(3'-метоксифенил)-2-аминопропандиол-1,3; 1-(2'-метил-4'-этоксифенил)-2-аминопропандиол-1,3. Полученные аминодиоловые соединения служат промежуточными продуктами при синтезе антибиотиков.

О. Магидсон

47838 П. Способ получения резерпина из обладающих седативным действием экстрактов видов *Rauwolfia*. Хейнрих (Verfahren zur Gewinnung von Reserpin aus sedativ wirksamen Extrakten der Rauwolfia-Arten. Heinrich Werner), [Gebrüder Giulini G. m. b.H.] Пат. ФРГ 964051, 16.05.57

Патентуется способ выделения резерпина (I) из экстрактов *Rauwolfia serpentina* Benth. (*R. S.*) или его разновидностей, напр. *R. inebrians* или *R. vomitoria*, электродиализом спирт., подкисленных CH_3COOH р-ров и выделением I из полученной смеси алкалоидов адсорбцией Al_2O_3 или активированным углем и последующей кристаллизацией. Исходят из экстракта с большим содержанием I, получаемого осаждением NH_3 при pH 7—7,5 р-ров алкалоидов, полученных из соответствующих разновидностей R. Пример. Тонкоизмельченные корни *R. S.* исчерпывающе экстрагируют CH_3OH, полученный р-р осторожно сгущают, к полученному в виде шлама остатку прибавляют 4 — 5-кратный объем воды, при размешивании и прибавлении конц. NH_3 устанавливают pH 7 — 7,5, оставляют на ночь, затем сливают отстоявшуюся жидкость, остаток растворяют в CH_3OH, подкисляют CH_3COOH (на каждые 200 *г* влажного остатка расходуют 350 *мл* CH_3OH и 70 *мл* лед. CH_3COOH) и подвергают р-р электродиализу. Электролизер делят на 4 отделенных пространства: 1) катодное пространство (КП), заполняемое дистил. водой; 2) пространство, заполняемое метанольным р-ром I и смолы, подкисленным CH_3COOH; 3) промежуточное пространство (ПП), заполняемое дистил. водой, и 4) анодное пространство, заполняемое 2,5%-ной H_2SO_4. Пространства 1, 2 и 3 отделены друг от друга целофановыми мембранами, пространство 4 — глиняной диафрагмой. В КП непрерывно пропускают CO_2. В процессе электролиза алкалоиды мигрируют в КП, а CH_3COOH — в ПП, что приводит к

некоторому повышению плотности тока, не превышающему 50% исходного. Воду в КП меняют 3—4 раза. Продолжительность электролиза ~30 час., напряжение ~300 *в*, плотность тока ⩽ 0,1 *а/см²* поверхности катода. Катодные жидкости собирают и подщелачивают NH_3 и фильтруют выделяющиеся алкалоиды, которые растворяют в небольшом кол-ве горячего этилацетата, р-р пропускают через слой Al_2O_3 или активированного угля и промывают этилацетатом до исчезновения р-ции на I в фильтрате (по Фрёде). Маточники выпаривают в вакууме досуха, остаток растворяют в небольшом кол-ве CH_3OH и кристаллизуют I, вызывая кристаллизацию добавлением нескольких капель конц. водн. NH_3. Из 1 *кг* корней *R. S.* получают ~700 *мг* I, т. пл. 260—263°. Ю. Вендельштейн

47839 П. **Способ получения эфира рибофлавин-5'-монофосфорной кислоты. Каррер, Висконтини** (Process for the preparation of riboflavin-5'-monophosphoric acid ester. Karrer Paul, Viscontini Max) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2740775, 3.04.56

Патентуется способ получения эфира рибофлавин-5'-монофосфорной к-ты (I) р-цией рибофлавина (II) с метафосфорной к-той (III) при 60° в течение 10—15 мин., гидролизом полученной смеси эфиров фосфорной к-ты водн. минер. к-той, выделением фракции, содержащей I, из продуктов гидролиза фракционированной кристаллизацией и выделением I из вышеупомянутой фракции обработкой солью щел. металла, напр. $NaHCO_3$. Пример. К III, полученной нагреванием 7 *мл* 85%-ной ортофосфорной к-ты, прибавляют 1 *г* тонко измельченного II и нагревают 10—15 мин. при 60°. По охлаждении смесь обрабатывают 5—6 *мл* воды, центрифугируют для отделения от непрореагировавшего II, р-р выливают в 50 *мл* абс. спирта, центрифугируют выпадающий осадок полифосфатов II и промывают спиртом и эфиром. Выход — 1,3 *г* гигроскопичного продукта. Последний растворяют в 100 *мл* 1 н. HCl, нагревают 10 мин. при 100°, выпаривают досуха в вакууме, остаток растирают с 30 *мл* абс. спирта, отделяют нерастворенную часть и промывают спиртом и эфиром, получают 900 *мг* негигроскопичного продукта (II), состоящего из меньшей части II и дифосфорного эфира II и большей части I; II растворяют в 20 *мл* воды; из р-ра в ближайшие 24 часа выкристаллизовываются I и II (500 *мг*), а дифосфорный эфир II остается в р-ре (в случае надобности кристаллизацию повторяют). Осадок I и II суспендируют в 20 *мл* воды, точно нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$, причем I переходит в р-р в виде Na-соли, а II остается в осадке; прибавляют древесный уголь, фильтруют, слабо подкисляют HCl, концентрируют в вакууме и кристаллизуют чистый I, содержащий 3 моля кристаллизационной воды после сушки в вакууме при 70°. I слабо растворим в горячей воде, Ca-соль I трудно растворима в воде, Mg-соль I значительно, а Na- и K-соли I очень легко растворимы в воде. Ю. Вендельштейн

47840 П. **Стероиды.** (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 720430, 22.12.54

Патентуется 21-ацилокси и 6β,21-диацилоксиэфиры 6β,17α,21-триокси-4-прегнендиона-3,20 (I) и способ их получения р-цией I с ацилирующим агентом, напр. карбоновой к-той, ее ангидридом или хлорангидридом. В примерах указано применение в качестве ацилирующих агентов уксусного и пропионового ангидрида, HCOOH и хлористого бензоила; I получают окислением 11-дезокси-17-оксикортикостерона с помощью культуры гриба *Phizopus arrhizus.* Ю. Вендельштейн

47841 П. **Дебромирование 16-бром-C_{21}-стероидов. Фаррар** (Debromination of 16-bromo-C_{21}-steroids. Farrar Martin W.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2745850, 15.05.56

Патентуется способ дебромирования 16-бром-C_{21}-стероидов смешиванием в присутствии инертного р-рителя, напр. ацетона (I), спирта или эфира, 16β-бром-17α-окси-3,20-дикетопрегненов или -прегнадиенов, напр. ацетата 16β-бромкортизона (II), с низкомолекулярной карбоновой к-той, напр. CH_3COOH, пропионовой или масляной, скелетным Ni-катализатором, модифицированным обработкой акцептором H, содержащим группы C=C или C=O, напр. I, нагреванием смеси при 20—100° (предпочтительно при 25—65°) и выделением дебромированного соединения 17α-оксипрогестерона. Примеры. а) Суспензию 1,2 ч. скелетного Ni в ~10 ч. I кипятят 1 час, охлаждают до 20° и прибавляют смесь 0,12 ч. II, 1,2 ч. воды, 10 ч. I и 0,25 ч. CH_3COOH. Смесь кипятят 4 часа в среде N_2, фильтруют, остаток промывают горячим I, фильтрат и промывной I перегоняют в вакууме, остаток обрабатывают $CHCl_3$, р-р промывают водн. р-ром $NaHCO_3$ и водой, сушат и перегоняют в вакууме, получая 0,109 *г* неочищ. кристаллич. остатка, который кристаллизуют из эфира, и получают с выходом 71% теор. чистый ацетат кортизона (III). Аналогично, но без применения CH_3COOH, из 1 ч. скелетного Ni в 20 ч. I, 0,2 ч. II в 2,5 ч. воды и 16 ч. I получают 0,19 ч. неочищ. остатка, содержащего 15—20% III (остальное состоит главным образом из 16,17-эпоксид-III). Аналогично (а), но с бо́льшими кол-вами реактивов (1,4 ч. 21-ацетата 16β-бром-17α,21-диокси-9(11)-дегидропрогестерона), получен чистый 21-ацетат 17α,21-диокси-9(11)-дегидропрогестерон с выходом 98,5% теоретич. Аналогичным образом дебромированы 16-бром-IV (IV — прегнан), 16-бром-*алло*-IV, 16-бром-17-окси-*алло*-IV, 16-бром-3-кето-IV, 16-бром-3,20-дикето-IV, 16-бромпрегнанолон, 16-бромпрегнандиол- 3,17,16 -бром- 3,17 -диокси-20-кето-IV, ацетат 16-бром-3-окси-20-кето-Δ^5-прегнена и 16-бром-3-окси-20-кето-*алло*-IV. Ю. Вендельштейн

47842 П. **Кристаллизация сульфата дигидрострептомицина. Кац** (Crystallization of dihydrostreptomycin sulphate. Katz Leon) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2744892, 8.05.56

Патентуется способ выделения и очистки сульфата дигидрострептомицина (I) из водн. р-ров нечистого сульфата I (полученных растворением аморфного сульфата I любого происхождения, концентрированием р-ра продуктов восстановления стрептомицина или его соли или р-цией в водн. р-ре другой соли I с сульфатом) прибавлением к последним при pH 5,5—7 р-рителя, напр. этиленгликоля (II), глицерина (III), пропиленгликоля, диэтиленгликоля, формамида (IV) или диметилформамида (V), нагреванием до 45—65°, добавлением метанола (VI) до помутнения жидкости, кристаллизацией, постепенным прибавлением VI по мере кристаллизации при указанной т-ре, и выделением кристаллов чистого сульфата I, или добавлением смеси VI с одним из указанных р-рителей. В частности, патентуется добавление смеси 1 объема III и 2 объемов VI и 1 объема III и 4 объемов VI. Примеры: 225 *г* сырого аморфного сульфата I, полученного осаждением VI из водн. р-ра, растворяют в 568 *г* воды, фильтруют, прибавляют 630 *г* III, помещают в баню с т-рой 52—54°, при 50° прибавляют 700—800 *мл* VI (до помутнения), кристаллы сульфата I от предыдущей операции и медленно размешивают до исчезновения опалесценции, прибавляя небольшими порциями VI (всего 1580 *г* VI). Кристаллизация продолжается ~1,75 часа; кристаллы отсасывают, промывают 1750 *г* VI и сушат в вакууме 18 час. при 38°, получают 215 *г* кристаллич. сульфата I (95,5%); из маточного р-ра (4200 *мл*) выделяют еще 5 *г* аморфного продукта. Кристаллич. сульфат I, растворенный в воде

при конц-ии 20 000 *ед./мл*, образует прозрачный бесцветный р-р (показание нефелометра 40). В других примерах описан аналогичный способ кристаллизации с применением **II**, **IV** и **V** и выходами кристаллич. сульфата **I** 90,5, 92,4 и 92%, чистотой 713—727 γ/*мл*. В полученных продуктах отсутствуют гистамины и повышающие т-ру примеси. Н. Эвергетова

47843 П. Способ получения устойчивых водных растворов продукта реакции стрептомицина с сульфаниламидом. Янсен, Мюктер (Verfahren zur Herstellung stabiler, wäßriger Lösungen aus einem Streptomycin und einem Sulfanilamid. Jansen Erich, Mückter Heinrich) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 966373, 1.08.57

Патентуемые устойчивые водн. р-ры стрептомицина (**I**), дигидрострептомицина (**II**) или солей **I** и **II** получают растворением продукта р-ции **I**, **II** или их солей с сульфаниламидом, замещ. в находящейся в пара-положении NH_2-группе алкилом, содержащим по меньшей мере 1 сульфогруппу, а при сульфамидной группы — заместителем, благоприятно повышающим терапевтич. действие, предпочтительно гетероциклич. остатком (напр., пиридина, тиазола, пиримидина или тиодиазола). Наиболее ценной сульфаниламидной составной частью является продукт р-ции 1 моля коричного альдегида (**III**) и 2 молей бисульфита с 6-(*п*-аминобензолсульфоил)- амино- 2,4-диметилпиримидином. Р-ры выдерживают нагревание при 120° и продолжительное хранение без потери активности. Примеры. (а). К р-ру 10 *г* 6-[4'-(γ-фенилпропиламин)-бензолсульфамид]- 2,4-диметилпиримидин- α,γ-динатрийсульфоната в 60 *мл* воды прибавляют 65 *г* сульфата **II** и взбалтывают до получения прозрачного р-ра; к р-ру прибавляют р-р NaOH до pH 7—7,2. После стерилизации полученного р-ра при 120° полностью сохраняется биологич. активность и не наблюдается заметного окрашивания. Аналогично получают устойчивый р-р из 10 *г* *п*-(γ-фенилпропиламин)-бензольсульфамид-α,γ-динатрийсульфоната и 65 *г* сульфата **II** в 60 *г* воды, а также, в качестве сульфаниламидного компонента, из продукта конденсации 1 моля **III**, 1 моля сульфатиазола и избытка $NaHSO_3$. Ю. Вендельштейн

47844 П. Способ получения тиолютина. Нисимура, Кимура [Сионоги сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5400, 26.08.54

Тиолютин ($C_8H_8N_2S_2O_2$, т. пл. 256—257° с разл.) получают экстракцией этилацетатом, бутилацетатом или хлороформом культуральной среды, получаемой с помощью *Streptomyces celluloflavus*. Э. Тукачинская

47845 П. Способ получения леванов. Бауэр, Кауфман (Verfahren zur Herstellung von Laevanen. Bauer Klaus, Kaufmann Wilfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948910, 6.09.56

Патентуется способ получения леванов (Л) (полисахаридов) из культуральных жидкостей (КЖ), получаемых выращиванием образующих Л микроорганизмов, адсорбцией гидроокисью щел.-зем. металла (ЩЗГ), отделением адсорбата и разложением его с выделением свободных Л. Адсорбат ЩЗГ получают прибавлением основания к колл. водн. р-ру Л, содержащему одновременно растворимую щел.-зем. соль; получаемый адсорбат ЩЗГ суспендируют в воде или в органич. р-рителе (напр., в низшем спирте) и разлагают к-тами (напр., HCl) или солями, получая Л, освобожденные от примесей, содержащихся в КЖ. Примеры. а) К 140 *л* КЖ от *B. polymyxa* прибавляют 10 *л* 4 н. NaOH и, при размешивании, 10 *л* 20%-ного р-ра $CaCl_2$, осадок центрифугируют и промывают дважды по 30 *л* воды и дважды 30 *л* CH_3OH. Смесь Л с ЩЗГ суспендируют в 50 *л* CH_3OH, к суспензии прибавляют 1,3 *л* полуконц. HCl, после чего похожая на известковое молоко масса превращается в вязкие хлопья, которые центрифугируют, промывают CH_3OH и сушат, получая белый порошок, образующий с водой высоковязкий колл. р-р. б) К 50 *л* очень вязкой КЖ *B. polymyxa*, разбавленной до 200 *мл* водой, прибавляют конц. водн. р-р 5 *г* $CaCl_2$ и 22,5 *мл* 4 н. NaOH; отстаивающийся коричневый р-р не содержит коллоидов. Осадок размешивают 5 час. с р-ром 6 *г* $(NH_4)_2SO_4$ в 200 *мл* воды, центрифугированием отделяют $CaSO_4$, повторяют экстракцию осадка р-ром $(NH_4)_2SO_4$, колл. р-р диализируют и осаждают двойным объемом CH_3OH белый порошок, дающий весьма вязкие р-ры в воде. в) К 50 *мл* вязкой КЖ от слизеобразующей земляной бактерии, биохим. и морфологич. очень близкой *B. polymyxa*, прибавляют при размешивании 50 *мл* известкового молока, полученного осаждением 25 *мл* 1 *М* р-ра $CaCl_2$, 25 *мл* 2 н. NaOH, осадок суспендируют в 200 *мл* CH_3OH и нейтрализуют при размешивании полуконц. HCl; образующиеся хлопья центрифугируют, промывают CH_3OH и сушат. В других примерах описано аналогичное получение чистого Л из КЖ от *B. subtilis*, *B. megatherium* и *Streptococcus salivarius*. Л в адсорбционной связи с ЩЗГ более реакционноспособны и легче деполимеризуются, чем в свободном состоянии, что следует учитывать при желании получить Л с первоначальной величиной молекулы. Ю. Вендельштейн

47846 П. Способ получения 2-кето-*l*-гулоновой кислоты. Нагасака Нобору, Хисатака Масанобу. [Токё танабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 2172, 23.04.54

2-кето-*l*-гулоновую к-ту (**I**) получают разведением *Pseudomonas 2-ketogulonicum* в питательной среде в присутствии Са-соли *l*-идоновой к-ты (**II**) в аэробных условиях, после чего образовавшуюся Са-соль **I** переводят в свободную **I** и выделяют. В среде, содержащей 150 *г* **II**, 7 *г* дрожжевого экстракта, 0,3 *г* KH_2PO_4, 0,1 *г* $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ и 2 *г* $CaCO_3$ в 1 *кг* р-ра и стерилизованной паром ~1 *ати* в течение 30 мин., культивируют *P. 2-ketogulonicum* в течение 3 дней при 20—25° в аэробных условиях при встряхивании, в результате получают р-р, содержащий 9,7% Са-соли **I**, выход 64,7%. Культуральную среду фильтруют, к фильтрату прибавляют 50 *г* щавелевой к-ты, отфильтровывают $(COO)_2Ca$, к фильтрату прибавляют 2 *л* CH_3OH, отфильтровывают осадок, а фильтрат упаривают в вакууме до ~600 *мл*. Обработкой фильтрата эфиром в аппарате Сокслета удаляют щавелевую к-ту, фильтрат упаривают в вакууме до ~ 200 *мл*, охлаждают и после стояния ~ 16 час. отфильтровывают, кристаллизуют из воды и промывают ацетоном 51,2 *г* **I**, выход 38%, палочки. Нагреванием 4 *г* **I** с 7,6 *мл* CH_3OH в течение 5 дней при 52—55° получают 2,5 *г* метилового эфира **I**, т. пл. 154—156°. С. Петрова

47847 П. Способ получения препаратов инсулина с протрагированным действием (Procédé pour obtenir des preparations d'insuline à effet prolongé.) [Novo Terapeutisk Lab.]. Франц. пат. 1095806, 7.06.55. Prod. Pharmac., 1955, **10**, № 11, 707 (франц.)

Приготовляют суспензию чистого кристаллич. инсулина (**I**), содержащую Zn, Co, Ni, Cd, Cu, Mn и Fe; общее кол-во указанных металлов должно превышать $5 \times A \times 10^{-3}$ *Мэкв*, где А — число м. е. **I** в 1 *мл* суспензии. А. Травин

47848 П. Способ получения суппозиториев, содержащих кальций. Флейшман (Förfarande för framställning av kalciumhaltiga stolpiller. Fleischmann R.) [Firman Johann A. Wülfing]. Шведск. пат. 151553, 20.09.55

Терапевтически ценные Са-содержащие суппозитории получают гомот. смешением легкорастворимых в воде Са-солей низших алифатич. карбоновых к-т, кроме запатентованных в шведск. пат. 140009 (РЖХим,

1955, 24895), с обычным субстратом, применяемых для этих целей, напр., маслом какао. В. Уфимцев

47849 П. **Способ получения растворимых в воде порошков, таблеток, суппозиторий, растворов и т. п. оксиалкилированных соединений теофилина и (или) теобромина с применением теофилина и (или) кофеина в качестве веществ, сообщающих растворимость. Кольштедт, Шнейдер, Кеспер, Кайзер** (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Pulvern, Tabletten, Suppositorien, Lösungen usw. von oxyalkylierten Theophyllin- und/oder Theobrominverbindungen durch Mirverwendung von Theophyllin und/oder Coffein als Lösungsvermittler. Kohlstaedt Erwin, Schneider Herbert, Kesper Willi, Kaiser Albert) [Chemiewerk Homburg A.-G.]. Пат. ФРГ 944816, 21.06.56

Патентуется получение указанных препаратов и конц. и устойчивых водн. р-ров оксиалкилированных соединений теофилина (I) и (или) теобромина (II) с применением I и (или) кофеина (III) в качестве в-в, способствующих растворимости, и стабилизаторов. В отличие от известного способа повышать растворимость I и его производных добавлением этилендиамина, моно- и диэтаноламинов и т. п. патентуемые препараты не фальсифицированы неактивными в-вами. Примеры. При растворимости (при 20°) в воде I — 0,45—0,5%, III — 1,5%, 7-оксиэтил-I 5,5—6%, 7-диоксипропил-I 17—18%, I-оксиэтил-II ~6% и I-диоксипропил-II ~30% получают устойчивые водн. р-ры, доведенные до 100 *мл*: 9,2 *г* 7-оксиэтил-I и 2,3 *г* I; 16,8 *г* 7-оксиэтил-I, 6 *г* I и 6 *г* III; 16,8 *г* 7-оксиэтил-I, 14,4 *г* 1-оксиэтил-II и 6 *г* I; 12,5 *г* 7-оксиэтил-I и 8 *г* III; 9 *г* 1-оксиэтил-II, и 3,5 *г* I; 13,2 *г* 1-оксиэтил-II, 21,6 *г* 7-диоксипропил-I и 9,6 *г* III; 22 *г* 7-диоксипропил-I и 3 *г* I; 30 *г* I-диоксипропил-II и 10 *г* III. Помимо указанных, можно получить водн. р-ры 15% 7-оксиэтил-I и 5% I; 10,5% 1-оксиэтил-II и 5% III. Ю. Вендельштейн

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 46641, 46646, 46718, 46719, 46721, 46787, 46799, 46801, 46802, 46808, 46809, 46817—46819, 46911, 46912, 46960. Алкалоиды 46916, 46917. Глюкозиды 46912. Витамины 46936, 46938; 17717Бх, 17718Бх, 17720Бх, 17832Бх, 17894Бх, 17895Бх, 18073Бх. Гормоны 46700, 46905; 17717Бх, 17756Бх, 17832Бх, 17833—17835Бх, 18093Бх. Антибиотики 46735, 46939—46943, 46946, 46947; 17908Бх, 17916Бх, 17918Бх, 17919Бх, 17925Бх, 17930Бх, 17936Бх, 17941Бх. Анализ 46480, 46481, 46484; 17487—17489Бх, 17492—17494Бх, 17499Бх, 17920Бх, 17923Бх, 17924Бх.

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

47850. **Новое в области химических средств защиты растений. Вагнер** (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes. Wagner A.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, **58**, № 23—24, 303—312 (нем.)

Краткое сообщение о работе IV Международного конгресса по защите растений (Гамбург, 8—15 сентября 1957 г.). Ю. Б.

47851. **Сельскохозяйственные химические препараты китайского производства.**—,Нун-е кесюэ тунсюнь, 1957, № 12, 706—711 (кит.)

47852. **Фунгициды и инсектициды. Энгхузен** (Näheres über Fungizide und Insektizide. Enghusen H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1958, **84**, № 1, 20—22 (нем.)

Обзор. Дана характеристика хлорированных, фосфорорганич., растительных и неорганич. инсектицидов, минер. масел, препаратов для зимнего опрыскивания, а также указаны вредители, против которых применяются эти препараты. И. Мильштейн

47853. **Опрыскивание и опыливание культур инсектицидами и гербицидами. Ференс** (Crop spraying and dusting and the hormone treatment of weeds. Ferens P. S.), Sheepfarm. Annual, 1956, 230—235. Discuss. 235—238 (англ.)

Изучались эффективность, нормы расхода и атмосферные влияния при опрыскивании и опыливании инсектицидами (эмульсии и дусты ДДТ и линдана) и гербицидами (2,4-Д; 2,4,5-Т и CCl_3COONa). Б. Акимов

47854. **Сравнительная токсичность 0,025- и 0,005%-ного варфарина для *Rattus norvegicus*. Бентли, Хаммонд, Тейлор** (The comparative toxicity of 0.025 per cent and 0.005 per cent warfarin to *Rattus novegicus*. Bentley E. W., Hammond L. E., Taylor Eileen J.), Plant. Pathol., 1955, **4**, № 4, 120—123 (англ.)

В лабор. условиях установлена возможность применения в борьбе с крысами варфарина в конц-ии 0,005% вместо обычно рекомендуемой конц-ии 0,025%; смертность *Rattus norvegicus* через 72 часа одинакова для обеих конц-ий и составляет 100%. Необходима проверка опытных данных в полевых условиях. Л. Вольфсон

47855. **Структура и инсектицидная активность ангидридов некоторых фосфорсодержащих кислот. Разумов А. И., Банковская Н. Н., Неклесова И. Д.**, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1957, вып. 23, 219—227

При нагревании 40 мин. смеси 25 *г* $(C_2H_5O)_2P(O)Cl$ и 24 *г* $C_2H_5P(O)(OC_2H_5)_2$ при 114—129° получен $(C_2H_5O)_2P(O)OP(O)C_2H_5(OC_2H_5)$, выход 35%, т. кип. 120—122°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4280, d_4^{20} 1,1664. Аналогично получены (указаны т-ра в °С и время нагревания в мин., выход в %, т. кип. в °С/*мм* $n^{20}P$, d_4^{20}) : $[C_2H_5(C_2H_5O)P(O)]_2O$, 106—128, 60, 42, 120,5—121/0,5, 1,4365, 1,1457; $(C_2H_5O)_2$-$P(O)OP(O)(C_2H_5)_2$, 140—158, 60, 35, 128—129/0,3, 1,4414, 1,1469; $C_2H_5(C_2H_5O)P(O)OP(O)(C_2H_5)_2$, 106—130, 60, 23, 124—126/0,3, 1,4502, 1,1194; $(C_2H_5)_2P(O)OP(O)(C_2H_5)_2$, 86—112, 105, 43, 142—143/0,3, 1,4648, 1,1042. Изучены скорость гидролиза (даны графики) и инсектицидная активность полученных соединений на *Calandra granaria*. В ряду симметричных и несимметричных ангидридов скорость гидролиза и инсектицидная активность падают с уменьшением мол. веса эфирных радикалов в молекуле. А. Грапов

47856. **Применение радиоактивных изотопов в изучении действия инсектицидов. II.** Сёкубуцу боэки, Plant Protection, 1955, **9**, № 1, 15—19 (японск.)

Обзор. Общие направления применения изотопов для изучения действия инсектицидов. Методы получения фосфорорганич. инсектицидов, меченных радиоактивными изотопами. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 1457. Ю. Баскаков

47857. **Метод разделения компонентов экстракта пиретрума. Спиккетт** (A method for the separation of the constituents of pyrethrum extract. Spickett R. G. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 18, 561 (англ.)

Для очистки экстракта пиретрума (Barthel W. F. и др., Soap N. Y., 1944, **20**(7), 121) предложено пользоваться методом хроматографии на стеклянных пластинках, покрытых смесью силикагель (100—200 меш)-гипс (4 : 1); в качестве проявителя употребляли смесь этилацетат (20%) + *н*-гексан. Пиретрины обнаруживали реактивом на основе флуоресцеина и Br_2 (Kirchner J. G. и др., Analyt. Chem., 1951, **23**, 420). Очищ. экстракт (0,87 *г*) в 5 *мл* р-рителя (15% этилацетата в *н*-гексане) пропускали через колонки с описанным выше адсорбентом и проявляли тем же р-рителем. Со-

бирали фракции по 5 *мл* и измеряли их оптич. плотность в УФ-области. Установлено, что объединенная фракция В (вторые 100 *мл* элюата) содержит в основном пиретрин 1, а объединенная фракция Е (пятые 100 *мл* элюата) — пиретрин II. Т. Леви

47858. Предупреждающий и поражающий методы защиты какао на складах от насекомых-паразитов. Дезинфекция складов. Пуджебет (Méthode préventive et curative de protection du cacao stocké contre les insectes parasites. Désinfection des magasins. Pujebet G.), Bull. Chambre commerce et ind. Caméroun, 1957, № 6, 479—484 (франц.)

Обзор. К. Герцфельд

47859. Заметки о борьбе с большим сосновым слоником. Кемпбелл (Note on Pine Weevil control. Campbell S.), Irish Forestry, 1957, **14**, № 1, 50—53 (англ.)

Погружение саженцев ели, сосны и других хвойных деревьев в 5%-ный масляный р-р ДДТ на 10 сек. предохраняет их от последующего поражения большим сосновым слоником *Hylobius abietis* L. На взрослых деревьях, где наблюдается существенный вред от слоника, высоко эффективно опрыскивание тем же р-ром ДДТ, при расходе действующего начала 1,19 *кг/га*. Ю. Фадеев

47860. Химические меры борьбы с яблочной плодожоркой. Соколенко Н. Я., Бюл. научно-техн. информ. Тадж. н.-и. ин-т садоводства, виноградарства и субтроп. культур, 1957, вып. 1, 12—14

Наилучшие результаты в Таджикистане получены при обработке 0,4%-ной суспензией ДДТ по схеме 2 : 1 : 1 (2 опрыскивания против 1-го поколения и по 1 против 2-го и 3-го поколений плодожорки (П). При применении ловчих поясов, пропитанных 1%-ным р-ром тиофоса в дизельном топливе (ДТ) или 1,5%-ным р-ром ДДТ и ДТ, также наблюдалась 96—98%-ная смертность П. И. Мильштейн

47861. Размер частиц и контактная токсичность современных синтетических инсектицидов, применяемых в виде растворов и водных суспензий. Пол (The role of particle size in the contact toxicity of modern synthetic insecticides, used in the form of solution and aqueous suspension. Paul R. K.), Indian J. Entomol., 1957, **19**, № 1, 64—65 (англ.)

Зависимость контактной токсичности от размера частиц ДДТ изучалась на *Musca domestica*, *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* и *Tribolium castanneum*. Кристаллы ДДТ размером 100 μ при экспозиции 2 часа парализуют 84% *M. domestica*, в то время как частицы размером 2000 μ — только 29%; частицы ДДТ размером 0—10 μ дают 65% смертности *A. stephensi*, а размером 10—20 μ — 5%, при этих же размерах частиц ДДТ гибнет соответственно 93 и 73% *T. castanneum*. Добавление 0,3% смолы к р-ру ДДТ уменьшает размеры кристаллов и позволяет снижать конц-ию ДДТ в р-рах с 5 до 3%; увеличение конц-ии инсектицида увеличивает эффективность, но после определенного предела с увеличением конц-ии инсектицида наступает агрегация его и понижение эффективности. Б. Акимов

47862. Характер действия ***бис*****-(*****п*****-хлорфенил)-трифторметилкарбинола как синергиста для ДДТ в борьбе с комнатными мухами, устойчивыми к ДДТ. Коэн, Тахори** (Mode of action of di-(*p*-chlorophenyl)-(trifluoromethyl)-carbinol, as a synergist to DDT against DDT-resistant houseflies. Cohen Sasson, Tahori Alexander S.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 519—523 (англ.)

В качестве синергистов для ДДТ испытаны *бис*-(*п*-хлорфенил)-трифторметилкарбинол (I), ацетат I, *бис*-(*п*-бромфенил)-(II) и *бис*-(*п*-метоксифенил)-трифторметилкарбинол (III), а также изучена скорость их проникновения через кутикулу мухи. Наилучшие результаты показал I, который быстро абсорбируется кутикулой мухи (содержание I в 100 мухах через 1 и 24 часа соответственно 377 и 390 γ) и достаточно устойчив в теле насекомого. Характер действия II заключается в торможении in viva дегидрохлорирования I при воздействии ДДТ-дегидрохлориназы. Для испытаний взяты самки *Musca domestica* 3—4-дневного возраста умеренно устойчивого (T) и высокоустойчивого (R) родов. Токсикант в бензольном р-ре в кол-ве 0,16 *мл* наносился на грудную клетку мух при помощи спец. приспособления. Микроопределение I проводилось по методу Шехтера и Халлера, предназначенного для ДДТ. Кол-во не абсорбированного I определялось путем обработки мух $CHCl_3$, а абсорбированного I — предварительным растиранием мух с безводн. Na_2SO_4 и стеклянным песком и экстракцией $CHCl_3$ в аппарате Сокслетта. Необходимые при разработке метода определения I тетранитропроизводные I и родственных соединений получены нитрованием смесью дымящейся HNO_3 и конц. H_2SO_4 (указаны исходное в-во, т. пл. в °C тетранитропроизводного): I, 205; II, 225; III, 166; *бис*-(*п*-метилфенил)-трифторметилкарбинол, 175; *бис*-(*п*-метилфенил)-трифторметилметан, 210; *бис*-(*п*-фторфенил)-трифторметилметан, 186. Л. Вольфсон

47863. Сравнение эффективности 50%-ного диспергирующегося порошка дильдрина и 50%-ного диспергирующегося порошка дильдрина + смола. Шарма, Бами (Comparative efficacy of 50 per cent dieldrin-resin dispersible powder and 50 per cent dieldrin dispersible powder. Sharma M. I. D., Bami H. L.), Indian J. Malariol., 1957, **11**, № 2, 169—172 (англ.)

Остатки 50%-ного диспертирующегося порошка дильдрина + смола обладают большей первоначальной эффективностью и остаются токсичными в течение 5 и 3 недель для *Culex fatigans* и *Musca nebulo* соответственно. Б. Акимов

47864. Новые препараты в борьбе с паутинным клещиком на хлопчатнике. Рагимов З. А., Бюл. научно-техн. информ. Азерб. н.-и. ин-та хлопководства, 1957, № 2, 15—16

В борьбе с паутинным клещиком на хлопчатнике изучено опрыскивание эмульсиями хлорфена (0,35—0,5%), хлориндана (0,35—0,5%) и комбинированной эмульсией хлортена с добавкой ДДТ (0,7%). Наилучшие результаты — снижение численности клещика до 90,6% — получены при опрыскивании ДДТ. Ю. Фадеев

47865. Действие препаратов ГХЦГ и хлордана на растения и микрофлору почвы. Венгорек (Wpływ preparatów HCH i chlordanu na rośliny i mikroflorę glebową. Węgorek W.), Roczn. nauk rolniczych, 1957, **A74**, № 2, 373—392 (польск.; рез. русск., англ.)

ГХЦГ ожигает молодые ростки растений на песчаных почвах (П); на тяжелых П обработка ГХЦГ не влияет на растения. Снижение урожая пшеницы на песчаных П достигает 9%; на связанных П ГХЦГ способствует повышению урожая пшеницы. Хлордан (I) нэ обжигал ростков ни на тяжелой, ни на легкой П. Влияние ГХЦГ и I на микрофлору П отчетливо не выяснено. 100%-ный ГХЦГ, при дозе 12 *кг/га*, считая на γ-изомер, сильно подавляет микрофлору. И. Мильштейн

47866. Эфиры и эфироамиды фосфорной, тиопирофосфорной, дитиотрифосфорной кислот и их некоторые свойства. Алимов П. И., Зверева М. А., Федорова О. Н. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 164—174

Приведены данные об инсектицидной активности (ИА) ранее описанных соединений типа $R'R''P(O)$-$OP(S)(OC_2H_5)_2$ (I) и $R'R''P(S)OP(S)(OC_2H_5)_2$ (II) по

отношению к амбарному долгоносику при опрыскивании. Для I приводятся R′, R″, конц-ия в процентах, гибель насекомых за 7 суток в процентах: C_2H_5O, C_2H_5O, 0,05, 100; *изо*-C_3H_7O, *изо*-C_3H_7O, 0,05, 75; C_4H_9O, C_4H_9O, 0,05, 100; $(CH_3)_2N$, C_2H_5O, 0,05, 100; $(C_2H_5)_2N$, C_2H_5O, 0,05, 75; $(CH_3)_2N$, $(CH_3)_2N$, 0,10, 60. Те же данные для II: C_2H_5O, C_2H_5O, 0,05, 100; $(CH_3)_2N$, C_2H_5O, 0,05, 70; $(C_2H_5)_2N$, $(C_2H_5)_2N$, 0,10, 45. $(C_2H_5O)_2P(O)$-$SP(OCH_3)SP(O)(OC_2H_5)_2$ обладает той же ИА, что и тетраэтилдитиопирофосфат, но имеет для белых мышей LD 100 40 *мг/кг*. Для в-в типа $(C_2H_5O)_2P(O)N$-$RP(O)R'R''$ приводятся R, R′, R″, конц-ия в процентах, гибель (за 7 суток) в процентах: CH_3, OC_2H_5, OC_2H_5, 0,05, 90; CH_3, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$, 0,10, 85; CH_3, OC_2H_5, $N(CH_3)_2$, 0,20, 80; C_2H_5, OC_2H_5, OC_2H_5, 0,10, 80 и 0,20, 100; C_2H_5, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$, 0,20, 100; C_4H_9, OC_2H_5, OC_2H_5, 0,05, 100; C_6H_5, OC_2H_5, OC_2H_5, 0,10. 60. Для $(C_2H_5O)_2P(O)NCH_3P(OC_2H_5)_2$ — 0,20, 90. Для $(C_2H_5O)_2PNCH_3P(S)(OC_2H_5)_2$ — 0,10, 25. В-ва типа $(RO)_2P(O)NR'P(O)(OR)_2$ (**III**) получены взаимодействием диалкилхлорфосфатов с натриевыми производными моноалкил(арил)амидов диалкилфосфорной к-ты. III высоко активны по отношению к холинорецепторам и холинэстеразе. Для **III** приводятся R, R′, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_3H_7, CH_3, 159—160/2, 1,4365, 1,0867; *изо*-C_3H_7, CH_3, 128—129/2, 1,4292, 1,0686; C_3H_7, C_2H_5, 160—161/1, 1,4385, 1,0746; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 129—130/1, 1,4288, 1,0612; *изо*-C_4H_9, CH_3, 162—163/2, 1,4375, 1,0335; C_4H_9, C_2H_5, 173—174/1, 1,4411, 1,0398; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, 157—158/1, 1,4370, 1,0264. Для $((CH_3)_2N)(C_2H_5O)$-$P(O)NC_2H_5P(O)(OC_2H_5)(N(CH_3)_2)$ — 140—142/2, 1,4560, 1,1214. Для $(RO)_2P(O)NR'P(S)(OR)_2$ (**IV**): *изо*-C_3H_7, CH_3, 126—127,5/1, 1,4535, 1,0786; C_3H_7, C_2H_5, 142—144/1, 1,4570, 1,0744. Для $(C_2H_5O)_2P(S)NRP(S)(OC_2H_5)_2$: CH_3, 134—135/1,5, 1,4940, 1,1662; C_2H_5, 133—134/1, 1,4913, 1,1476. Указанным выше способом получены $(RO)_2$-$P(O)NR'P(OR)_2$ (**V**) (приводятся R, R′, т. кип. °C/1 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, CH_3, 104—106, 1,4435, 1,1045; *изо*-C_3H_7, CH_3, 107—109, 1,4330, 1,0179; C_3H_7, C_2H_5, 126—127, 1,4405 1,0213. **V** легко присоединяют серу, давая **IV**. При действии R″ X **V** дают $(RO)_2P(O)NR'P(O)(OR)(R'')$ (**VI**). Для **VI** при $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$ приведены R″, т. кип. °C/1*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, 132—133, 1,4430, 1,1394; CH_2CO-OC_2H_5, 161—163, 1,4490, 1,1878; $OCH{=}CCl_2$, 152—153, 1,4606, 1,3077. Взаимодействием $(RO)_2P(O)NR'Na$ с $BrCH_2COOR''$ получены $(RO)_2P(O)NR'(CH_2COOR'')$ (**VII**). Для **VII** приводятся R, R′, R″, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: C_2H_5, CH_3, C_2H_5, 112—114/3, 1,4295, 1,1048; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, 106—107/1, 1,4340, 1,0903; *изо*-C_3H_7, CH_3, C_2H_5, 107—108/1, 1,4266, 1,0591; *изо*-C_4H_9, C_2H_5, C_2H_5, 134—135/1,5, 1,4320, 1,0208. Для $(C_2H_5O)_2P(O)$-$N(C_2H_5)R$ приведены R, т. кип. °C, $n^{20}D$, d_4^{20}: CH_2CH_2-$COOCH_3$, 124—125/1, 1,4390, 1,1023; $CH_2CH(CH_3)COOCH_3$, 121—122/2, 1,4375, 1,0811; $CH_2CH(CH_3)COOC_2H_5$, 130—131/2, 1,4365, 1,0644. Р-цией хлорангидридов и эфиров аминокислот получены $(C_2H_5O)_2P(O)NHCH_2COOC_2H_5$, $(C_2H_5O)_2P(S)NHCH_2COOC_2H_5$, $(C_2H_5O)_2P(O)NHCH(CH_3)$-$COOC_2H_5$. Для них приведены т. кип. °C/1 *мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: 135,5, 1,4390, 1,1495; 116, 1,4720, 1,1451; 129—130, 1,4360, 1,1003. $(C_2H_5O)_2P(O)N(C_2H_5)Na$ с RX дают $(C_2H_5O)_2P(O)N(C_2H_5)R$ (приведены R, т. кип. °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, 56—58/1, 1,4210, 1,0239; C_3H_7, 97—98/5, 1,4260, 0,9963; C_4H_9, 93—94/2, 1,4286, 0,9891; CH_2OCH_3, 80—80,5/1, 1,4260, 1,0599; $CH_2CH{=}CH_2$, 78/1, 1,4349, 1,0336; $CH_2C_6H_5$, 109/1, 1,4870, 1,0745. То же для $(C_2H_5O)_2P(O)NCH_3C_6H_5$: 109/1, 1,5020, 1,1216. К. Вацуро

47867. **Влияние опрыскиваний масляными препаратами на лимоны. Рил, Дженсон, Уэддинг** (Effect of oil spray on lemons. Riehl L. A., Jeppson L. R., Wedding R. T.), Calif. Citrograph, 1957, 42, № 12, 446—447 (англ.)

При 2-кратном опрыскивании лимонов в течение года первый раз эмульсией легкого минер. масла и второй раз препаратом овекс (0,06%) не обнаружено существенных изменений общего урожая плодов или качества сока (содержание сухого в-ва и кислотность).

Ю. Фадеев

47868. **Кельтан — новый акарицид. Боденштейн, Мюллер-Бастген** (Kelthane, ein neues Akarizid. Bodenstein G., Müller-Bastgen G.), Anz. Schädlingskunde, 1957, 30, № 12, 207—209 (нем.)

Обзор. Библ. 24 назв. А. Грапов

47869. **Сравнительная эффективность и экономичность пиретринов и смесей пиретринов с пиперонилбутоксидом, применяемых для опрыскивания мух и комаров. Гхарпуре, Перти** (Comparative efficacy and economics of pyrethrins and mixtures of pyrethrins and piperonyl butoxide as space sprays against flies and mosquitoes. Gharpure P. B., Perti S. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 10, 469—471 (англ.)

При оценке эффективности пиретринов (I) и смесей I с пиперонилбутоксидом (II) по интенсивности нокдаунного действия в течение первых 10 мин. после опрыскивания комнатных мух, *Musca nebulo* Linn. и комаров, *Culex fatigans* Wied., выявлено, что в стоимостном выражении более экономично применение I без II, но при определении нокдаунного действия в течение более продолжительного времени и с учетом смертности в течение последующих 24 час. смесь I + II будет значительно более экономичной, чем I против обоих видов насекомых. Конц-ии I и II, а также их соотношение в смесях (~ 1 : 10) брались обычными.

Ю. Фадеев

47870. **Борьба с сосновой щитовкой *Toumeyella numismaticum* (Pettit u McDaniel) путем авиаприменения инсектицидов. Джонс, Шинфелт** (Control of the pine tortoise scale by aerial application of insecticides. Jones P. A., Shenefelt R. D.), Canad. Entomologist, 1957, 89, № 8, 384—388 (англ.)

В лабор. условиях определена токсичность для сосновой щитовки *Toumeyella numismaticum* опрыскиваний эмульсиями систокса (I), паратиона (II), малатиона (III), эндрина, альдрина, линдана, ДДТ, ДН-289 (IV), суспензиями ДН-III и овотрана и опыливания дустами III (4%), М-183 (10%), IV (3%) и II (2%). Эмульсии и суспензии применялись в конц-иях 0,01%. Наиболее токсичными оказались I—IV. Обрабатывались бродяжки щитовки. В полевых опытах проведено опыливание дустами и опрыскивание суспензиями II, III и ДДТ. Наиболее эффективно опрыскивание III в дозе 0,9 *кг/га*. Наилучшее время обработки — массовый выход бродяжек из яиц. Ю. Фадеев

47871. **Уничтожение мух *Siphona irritans* L. на рогатом скоте с применением обработанных инсектицидами канатов. Гудуин** (Control of horn flies on cattle with treated rubbing devices. Goodwin Wm. J.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 3, 407—408 (англ.)

Против мух *Siphona irritans* L. на рогатом скоте испытывались концентраты эмульсий: бутоксипропиленгликоль (I) + ДДТ (40 + 20%), I + метоксихлор (40 + 20%), ДДТ (20%), II (20%), пертан (III) (50%) и малатион (IV) (57%). Канаты смачивали масляными р-рами, содержащими 10% I, 5% II — IV и ДДТ, через 10—14 суток в течение лета, начиная с момента появления мух. Норма расхода р-ра 0,26—0,52 *л* на 1 *м* каната. Снижение численности мух от I + ДДТ равнялось 98,7%, ДДТ — 95,9%, I + II — 94,5%, II — 91,9%, III и IV > 99%. Л. Бочарова

47872. **Действие химических дезинфектантов почвы на фунгифлору. Велварт, Велдеман** (Invloed van chemische grondontsmettingsmiddelen op de grondschimmelflora. Welvaert W., Veldeman R.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat.

staat Gent, 1957, 22, № 3, 499—504. Discuss., 504 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Хлорпикрин, формоль и хлорбромпропен сильно снижают содержание в черноземной почве грибков через 3 дня после обработки. Действие на грибки оксихинолинсульфата ртутьорганич. соединения неизвестного строения и соединения «Cheshunt» (препарат, содержащий 2 ч. $CuSO_4$ и 11 ч. $(NH_4)_2CO_3$) выражено слабее. И. Мильштейн

47873. Определение активного компонента, содержащегося в аэрозоле препарата ГХЦГ для фумигирования. Тобэ (Tobe Yukiya), Ботю кагаку, Scient. Insect Control, 1957, 22, № 3, 293—296 (японск.; рез. англ.)

Количественный метод определения ГХЦГ (I) в аэрозоле, применяемом для образования фумигационного дыма, осуществляется пропусканием этого аэрозоля через фильтрующую ткань и фильтровальную бумагу с последующей экстракцией органич. р-рителем. Часть экстракта обрабатывают спирт. р-ром KOH, определяют Cl по Фольгарду, получают кол-во не разложившегося I и вычисляют степень разложения I при нагревании. Приведена схема установки. Л. Вольфсон

47874. Замечания о влиянии липидов на токсичность γ-гексахлорциклогексана при биологических пробах. Вьель, Кулон (Remarques sur l'influence de composés lipidiques sur les doses lethales du gamma H. C. H. dans les essais biologiques. Viel G., Coulon J.), Phytiatr.-phytopharmac., 1956, 5, № 1, 27—31 (франц.)

Проверялось предложение Хоскинса (Hoskins W.-M., With J.-M., Erwin W.-R., Anal. Chim., 1952, 555) повышать чувствительность и точность биологич. метода определения γ-ГХЦГ добавками небольших кол-в растительного масла. Установлено, что растительные масла оказывают неблагоприятное влияние на чувствительность *Drosophila melanogaster* и *Calandra granaria*. Для опытов применен метод «пленки»: на фильтровальную бумагу наносился эфирный р-р или эфирная вытяжка ГХЦГ или γ-ГХЦГ (I) из муки; после испарения р-рителя фильтр помещался на дно чашки Петри и на фильтр наносили насекомые, обычно в кол-ве 25. Через 2 часа определялась смертность насекомых в процентах. Этот способ позволяет определить 20—40 *мг/кг* I. Аналогичные пробы были проведены на стекле. Добавки арахисового масла в кол-ве 0,8—1,6 *мг/см²* заметно уменьшают смертность *Drosophila*; в этом случае при содержании I 6,2 *γ/см²* смертность равна только 2,6% вместо 100%. Смертельная доза I для *Calandria* в присутствии арахисового масла в 4—5 раз выше. С. Яворовская

47875. Количественное определение формальдегида, образующегося при окислении аллетрина перманганатом и периодатом. Леви, Усубильяга (Estudio cuantitativo del formaldehido producido por oxidacion de la aletrina con permanganato — periodato. Levy Luis W., Usubillaga Alfredo), Bol. inform. cient. nac., 1956, 9, № 79, 242—257 (исп.)

3 *мл* 0,5—1,5%-ного спирт. р-ра аллетрина (I) помещают в колбу для микродистилляции, прибавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра $NaJO_4$ в ацетатном буфере (pH 4,7) и 0,1 *мл* 0,1%-ного р-ра $KMnO_4$. Через 15 мин. образовавшийся CH_2O отгоняют с водяным паром в цилиндр емк. 10 *мл*. Когда в приемнике накопляется 9,5 *мл* дистиллята, отгонку прекращают, р-р доводят до объема 10 *мл* и 1 *мл* полученного р-ра разбавляют до объема 10 *мл* р-ром хромотроповой к-ты (II) (200 *мг* II растворяют в 8 *мл* воды и доводят до объема 100 *мл*, прибавляя 12 *M* р-р H_2SO_4). Для развития окраски смесь нагревают 15 мин. при 100°, а затем колориметрируют при 580 *mμ*. Одновременно анализируют стандартную и холостую пробу. Наилучшие результаты получены при окислении 1 *мг* I. Оптимальные условия р-ции установлены путем изучения влияния pH среды, т-ры и времени опыта, конц-ии спирта, $KMnO_4$ и $NaJO_4$. Описанный метод можно применять для колич. определения I. А. Верещагин

47876. Токсичность инсектицида для двух видов креветок *Penaeus aztecus* и *Penaeus setiferus*. Чин, Аллен (Toxicity of an insecticide to two species of shrimp, *Penaeus aztecus* and *Penaeus setiferus*. Chin Edward, Allen Donald M.), Texas J. Sci., 1957, 9, № 3, 270—278 (англ.)

Определена токсичность для двух видов креветок, *Penaeus azlecus* и *P. setiferus*, инсектицидного дуста три-6 дуст № 30, содержащего 3% γ-изомера ГХЦГ (I), 5,1% других изомеров и 91,9% инертного наполнителя. Токсич. дозы определены для креветок двух групп, отличающихся по размерам. Одна группа состояла из особей длиной 29—50 *мм* в основном *P. setiferus*, а другая — из особей размером 11—13 *мм*, исключительно *P. aztecus*. Смертность крупных креветок составила 83% при конц-ии I 1,2 *мг/м³*, а мелких — 50% при конц-ии I 1,8 *мг/м³* воды. Мелкие креветки отмирали медленнее и при более высоких конц-иях, чем большие: 50% мелких особей выживали в течение 24 час. при конц-ии I 12 *мг/м³*, а больших — при конц-ии лишь 1,05 *мг/м³*. Устойчивость креветок, повидимому, определялась их размером, а не видовыми различиями. Полевые опыты не дали убедительных результатов. Стабильность дуста в воде весьма высока: воздействие прямого солнечного света в течение 18 суток не изменило его токсич. свойств. Ю. Фадеев

47877. Изменения веса пчелиной семьи в местности, подвергавшейся опыливанию малатионом. Вулфенбаргер, Робинсон (Honey bee colony weight changes in relation to malathion bain spray applications. Wolfenbarger D. O., Robinson Frank A.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 694—695 (англ.)

Сельскохозяйственная опытная станция штата Флорида (США) ежедневно регистрировала вес двух ульев в местности, где производилось опыливание садов с самолетов малатионом (0,57 *кг/га*). 5-летние наблюдения показали, что никакой связи между изменением веса улья и опыливанием не имеется. В. А. Т.

47878. Токсическое действие препарата циба, применяемого для зимнего опрыскивания деревьев, на кур породы леггорн, в частности на их яйценоскость. Штейнеггер, Бергер (Untersuchungen über die toxische Wirkung von Winterspritzmittel Ciba auf Leghornhennen unter besonderer Berücksichtigung der Beeinflussung der Legetätigkeit. Steinegger P., Berger R.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1955, 64, № 14, 259—262 (нем.)

Вредного влияния опрыскивания препаратом циба (минер. масло + фосфорорганич. инсектицид) деревьев, находящихся на травяных выгонах кур, на общее состояние птиц и яйценоскость не было установлено. Однако рекомендуется в период зимнего опрыскивания деревьев и некоторое время после обработки выдерживать кур в птичнике. Н. Простосердова

47879. Токсичность инсектицидов для рыб и зависимость токсичности от температуры. Адлунг (Zur Kenntnis der Fisch-Toxizität von Insektiziden und ihrer Temperaturabhängigkeit. Adlung K. G.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 23, 622—623 (нем.)

Изучена токсичность различных инсектицидов (И) по отношению к золотой рыбке *C. carassius aurata* и гамбузии *Lebistes reticulatus* (приведены И, конц-ия в *мг/л*, время в час., через которое наступает соответственно отравление и смерть, а также для сравнения LD_{50} для крыс в *мг/кг*): дильдрин, 0,2, 1, 12, 87;

изодрин, 0,05, 4, 12, 12—17; метоксихлор, 1, 30 мин., 14, 6000; токсафен (I), 0,005, 12, 30, 60; I, 0,05, 30 мин., 20, —; тиодан (II), 0,01, 30 мин. 20, 110; хлортион, 5, 2, 18, 550—625; диптерекс, 50, 2, 30—60, 625—1100. С понижением т-ры токсич. доза И возрастает, напр. при 4 и 11° токсич. доза для *C. carassius* II в 25 раз больше, чем при 25°. И. Мильштейн

47880. **Фунгицидная обработка саженцев сахарного тростника. Кар, Сривастава** (Fungicidal treatment of sugarcane setts. Kar Kirti, Srivastava D. D.), Indian Sugar, 1957, 7, № 5, 333, 335 (англ.)

Обработка перед высадкой в почву рассады сахарного тростника путем погружения ее на 10 мин. в р-ры препаратов агрозан ГН, фернасул, S, переноке, сперсул, $HgCl_2$, аретан, купрокил не обеспечивает защиты от красной гнили и дает лишь некоторое снижение заболеваемости сахарного тростника головнёй. Ю. Фадеев

47881. **Действие некоторых фунгицидов на медоносных пчел. Андерсон, Шоу, Сатерленд** (The effects of certain fungicides on Honey Bees. Anderson E. J., Shaw F. R., Sutherland D. J.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 5, 570—573 (англ.)

Глиодин, фербам, каптан, фенилмеркурлактат и S в обычно применяемых дозах не приносили серьезного ущерба пчелам. В. А. Т.

47882. **Уничтожение возбудителей болезней растений. Обработка семян против *Ustilago tritici*. Ван-Ассе** (Bestrijding van plantenziekten met antibiotica speciale zaadbehandeling tegen Ustilago tritici. Van Assche C.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1957, 22, № 3, 505—516 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Из семян (С) растений, обработанных р-рами хумулона ($C_{12}H_{30}O_5$) и лупулона ($C_{26}H_{38}O_4$) в гексане и искусственно инифицированных *Ustilago tritici*, получены здоровые растения. Протравливание С нистатином ($C_{46}H_{83}O_{18}$) и актиномицином ($C_{41}H_{56}O_{11}N_8$), в конц-ии соответственно 500 и 300 *мг/л*, полностью подавляет *U. tritici*. Хорошие результаты получены при применении агримицина (смесь 15% стрептомицина и 1,5% террамицина). Испытаны также системные фунгициды: малахитовый зеленый, сульфат оксихинолина, *n*-нитрофенилацетата C_6Cl_6, норкамфанметанол, 4-хлор-3,5-диметилфеноксиэтанол. И. Мильштейн

47883. **Химические средства борьбы с сорняками. Етне** (Kjemiske middel mot ugras. Jetne Magnus), Landbrukstidende, 1957, 64, № 49, 937 (норв.)

Сообщается об издании с.-х. департаментом в Швеции инструкции № 6/57 по применению гербицидов. К. Герцфельд

47884. **Борьба с сорняками в Новой Зеландии. Маттьюс** (Review of weed control in New Zealand. Matthews L. J.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 13—17 (англ.)

Обзор. Применение гербицидов для уничтожения устойчивых сорняков на естественных и искусств. пастбищах, а также опасных водн. сорняков на осушительных и ирригационных каналах. Л. Стонов

47885. **Химическая борьба с сорняками в садоводстве. Пикар** (Désherbage chimique en horticulture. Picard M.), Ann. Soc. nat. horticult. France, 1957, 3, № 11, 314—316 (франц.)

Обзор. Г. Герцфельд

47886. **Применение далапона для борьбы с сорняками. Белл** (Work with dalapon. Bell J. E.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 104—107 (англ.)

Далапон (I) в смеси с аминотриазолом (II) (по 11,2 *кг* в 688 *л* воды) наиболее эффективен против осок на каналах. Осоки прекрасно поражались также I в дозе 44,8 *кг* в 688 *л* воды. Лучший эффект против овсяницы высокой получен весной, во время интенсивного роста с I в дозе 28,3 *г* на 20 растений, причем в этом случае II в виде добавки неэффективен. I (22,4 *кг/га*) в период отсутствия воды в каналах отлично поражал манник, а смесь I и II (11,2+ + 5,6 *кг/га*) уничтожала сорняки каналов (манник, гречишку и частуху) не только по откосам, но и на дне. Свинорой на посевах люцерны уничтожается I (5,6 *кг/га*) при обработке в конце августа. Однако для окончательного искоренения требуется повторная обработка через год. Л. Стонов

47887. **Влияние избирательного гербицида 2М-4Х на рост патогенных бактерий. Томита** (Tomita Kozo), Нихон дзюигаку дзасси, Japan. J. Veterin. Sci., 1957, 18, № 6, 203—209 (японск.; рез. англ.)

47888. **Химическое уничтожение кустарника. Джейкобс** (Brush control — past, present, future. Jacobs Homer L.), Arborist's News, 1957, 22, № 11, 81—83 (англ.)

Применение аминовых солей 2,4-Д и 2,4,5-Т как менее летучих, чем эфиры, предпочтительно для поражения кустарника вблизи чувствительных культур. На таких площадях можно применять также NH_2SO_3-NH_4. Наиболее эффективен в борьбе с кустарниками 2,4,5-Т. Л. Стонов

47889. **Влияние сроков опрыскивания на продуктивность пастбища. Маклейн** (Effect of time of spraying on pasture production. Maclean Shona M.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 34—43 (англ.)

2М-4Х наносит наибольший ущерб белому клеверу при обработке в конце осени или ранней весной, 2,4-Д — в конце осени. Красный клевер устойчив к 2М-4Х, но сильно повреждается при обработке 2,4-Д в конце осени. Клевера могут восстанавливаться в течение периода активного роста, поздней весной и летом, но урожаи сена понижаются на 20—30%. 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксимасляная к-ты могут быть использованы без ущерба клеверам в любой период. Л. Стонов

47890. **Действие гербицидов на прорастание семян. Гаррисон** (The effect of weedkillers on seed germination. Harrison Suzanne C.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 55—58 (англ.)

После 11 месяцев хранения в непосредственном контакте с бутиловым (I) и этиловым эфирами (II) 2,4-Д семена люпина, рапса и клевера снизили всхожесть на 20—30%, а семена пшеницы и райграсса не пострадали. I действовал слабее II. Прорастание клевера, посеянного на глубину 0,64 и 1,28 *см* при довсходовом применении хлор-ИФК в дозах 2,24 и 4,48 *кг/га* (по действующему началу), было подавлено в различных условиях т-ры воздуха и влажности почвы. В меньшей степени страдали растения, заделанные на 1,28 *см* при малой влажности почвы и при т-ре воздуха 14,5—20°. Л. Стонов

47891. **Перемещение гербицидов. I. Механизм перемещения; методы изучения с помощью 2,4-Д, меченной C^{14}. II. Абсорбция и перемещение 2,4-Д в диком вьюнке. Крафтс. III. Поглощение и распределение радиоактивного 2,4-Д в некоторых видах кустарников. Леонард, Крафтс** (Translocation of herbicides. I. The mechanism of translocation: methods of study with C^{14}-labeled 2,4-D. II. Absorption and translocation of 2,4-D by wild morning-glory. Crafts Alden S. III. Uptake and distribution of radioactive 2,4-D brush species. Leonard Oliver A., Crafts Alden S.), Hilgardia, 1956, 26, № 6, 287—415 (англ.)

47892. **Сравнительные опыты с селективными гербицидами — хлор ИФК и ИФК. Фекес, Рейтема**

(Enkele proeven met CIPC als selectief onkruidbestrijdingsmiddel alsmede enige beschouwingen over CIPC in vergelijking met IPC (propham). Feekes F. H., Reitsma J.), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1957, **22**, № 3, 592—614. Discuss., 614 (флам.; рез. англ.)

Для борьбы с сорняками культур, имеющих неглубокую корневую систему (луковичных, клубнеплодов, рассады овощных и пр.), в Голландии применяют препарат Triherbide (40%-ный хлорИФК) в дозах 4 *л/га* на легких и 5—6 *л/га* — на тяжелых почвах. Рекомендуется довсходовое внесение препарата. Л. Стонов

47893. Применение CMU в качестве гербицида в лесном хозяйстве. Буршель (Untersuchungen über die Verwendbarkeit von CMU als Herbizid für die Forstwirtschaft. Burschel P.), Forst-und Holzwirt, 1958, **13**, № 2, 30—31 (нем.)

CMU в дозе 2 *кг/га* можно применять в борьбе с 1- и 2-летними сорняками на лесных вырубках. Л. Стонов

47894. Использование гербицидов в сельском хозяйстве. Блэкмор (Chemicals as an aid to oversowing and crop establishment. Blackmore L. W.), Proc. 10 th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 18—23 (англ.)

Площади для возобновления пастбищ очищают от растительности смесью делапона (I) и аминотриазола (2,8 и 0,56 *кг/га*), при этом достигается полное уничтожение клеверов и трав. I (8,4—16,8 *кг/га*) также полностью поражал травостой. CCl_3COONa в дозе 22,4 *кг/га* селективно уничтожал полевицу, оставляя нетронутыми клевер, райграсс и ежу сборную. I в смеси с C_6Cl_5OH (11,2 и 8,96 *кг/га*) поражают травы и мох. Л. Стонов

47895. Устойчивость люцерны к воздействию гербицидов. Мак-Лауд (Lucerne tolerance. McLeod C.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957. Wellington, 1957, 81—85 (англ.)

1—5-летняя люцерна (высота во время обработки 5—10 *см*) устойчива к обработке CCl_3COONa (22,4 *кг/га*); далапона (3,36 *кг/га*); монурона (2,8 *кг/га*); Na-соли гидразида малеиновой к-ты (4,48 *кг/га*); NH_4-соли диносеба (2,24 *кг/га*). Указанные дозы гербицидов вызывают временное искривление стеблей и подвядание листьев, но через 6—8 недель растения полностью оправлялись. 2М-4Х и 2,4-Д в дозах 1,12 *кг/га* вызывали полную гибель люцерны. Na-соли 2-метил-4-хлор- и 2,4-дихлорфеноксимасляной к-ты (2,4-ДМ) (в дозах до 1,12 *кг/га*) оказывали слабое угнетающее действие на люцерну, причем растения быстро восстанавливались. Действие бутилового эфира 2,4-ДМ выражено более резко. Л. Стонов

47896. Борьба с сорняками культурных растений рода *Brassica*. Дос (Brassica weed control. Dawes S. N.), Proc. 10th N. Z. Weed Control Conf., Napier, 1957, Wellington, 1957, 75—80 (англ.)

Низкие дозы CCl_3COONa (I) (11,2—22,4 *кг/га*) хорошо поражают сорняки, относящиеся к Polygonum и Amaranthus, марь белую, торицу, а брюква не угнетается дозами до 33,6 *кг/га*. Профам (ИФК) (II) (2,24—4,48 *кг/га*) и хлорИФК (III) (0,56—4,48 *кг/га*) снижают урожай брюквы, а октон (IV) (2,24—4,48 *кг/га*) повышал урожай, но плохо поражал торицу и марь белую. Турнепс устойчив к I в дозах до 22,4 *кг/га* и IV (4,48 *кг/га*), однако последний малоэффективен. II и III в дозах до 4,48 *кг/га* угнетают турнепс. Рапс выдерживает обработку I в дозах до 22,4 *кг/га*. II и III в дозах до 4,48 *кг/га* убивали торицу, но подавляли рапс. IV (2,24—8,96 *кг/га*) хорошо поражал сорняки рода *Polygonum*, марь белую и торицу. Рапс страдал при добавлении к IV в качестве наполнителя дизельного топлива. Л. Стонов

47897. Действие гербицидов на сорняки затопляемого и суходольного риса. Сьерра (Effects of herbicides on weed species in lowland and upland rice fields. Sierra Juliana N.), Philippine Agriculturist, 1957, **41**, № 3, 171—190 (англ.)

На орошаемом и богарном рисе до и после появления всходов успешно применяли (в скобках указаны дозы в *кг/га*): триэтаноламиновую соль 2,4-Д (I) (0,28—2,24) бутоксипропиленгликолевый эфир 2,4-Д (LV-4) (II) (0,28—2,24); 2,4,5-Т (0,28—2,24) монурон (0,84—1,68); аминовую соль 2М-4Х (0,28—2,24); курон (2,4,5-трихлорфеноксипропионовая к-та) (0,28—2,24); аминовую соль диносеба (6,72—10,08); далапон (22,4—44,8), аминотриазол (4,48—8,96). *Cyperus difformis* L., *C. iria* L., *Fimbristylis miliacea* (L.) Vahl, *Scirpus supinus* L., *Celosia argentea* L. поражались в фазе проростков, но устойчивы в более поздние сроки. Хорошее уничтожение сорняков наблюдается на затопляемом рисе. На богарном рисе довсходовое внесение II и 2,4,5-Т (2,24 *кг/га*) снижало прорастание риса. При применении гербицидов в фазе проростков, растения риса заметно отставали в росте, но от малых конц-ий через месяц восстанавливались. Рис мало повреждался, если гербициды вносили, когда сорняки достигали 10—20 *см*. В этой фазе наиболее эффективен I. Однако травы не уничтожались при послевсходовом применении гербицидов. Д. Стонов

47898. Гиббереллины. Лебен, Олдер (The gibberellins. Leben Curt, Alder E. F.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 10, 36—37, 104—105 (англ.)

Обзор. Е. П.

47899 П. Способ очистки ГХЦГ. Говернейл (Process for benzene hexachloride purification. Governale Luke J.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2755235, 17.07.56

Для получения из технич. ГХЦГ (I) продукта, имеющего белый цвет, к смеси, содержащей C_6H_6, I и примесь $FeCl_3$ добавляют амин (амин должен растворяться в C_6H_6 и иметь т. кип. $\sim 150°$), после чего смесь нагревают до полного удаления из нее C_6H_6. Амин берут в кол-ве 1—6 молей на 1 моль $FeCl_3$. Напр., I растворяют в C_6H_6, содержащем примесь $FeCl_3$ (0,0033 вес. % Fe, содержащегося в $FeCl_3$, к весу I). К отдельным порциям полученного р-ра добавляли три-*н*-амиламин (II), весовые соотношения которого к содержащемуся в р-ре Fe составляли от 0 до 192. Отдельные порции р-ра нагревали после этого до 150°, C_6H_6 испарялся, а I плавился; затем смесь быстро охлаждали и визуально проверяли окраску. Продукт имел белый цвет, если кол-во II в 5—26 раз превышало содержание Fe; при меньшем кол-ве II продукт имел серую или черную окраску, при большем — рыжевато-коричневую. При хлорировании технич. C_6H_6 без контактирования реакционной смеси с Fe, получали 15—30%-ный р-р I в C_6H_6. При содержании растворимого Fe в смеси $\geqslant 0{,}00002\%$ по отношению к весу I технич. продукт, получаемый по предыдущему, имеет окраску от серой до черной. При добавлении же к р-ру 1—6 молей II на 1 моль $FeCl_3$ получается I белого цвета. В некоторых случаях амин добавляли в C_6H_6, предназначенный для хлорирования, при этом влияния амина на содержание γ-изомера (обычно 13—15%) не отмечено. Л. Вольфсон

47900 П. Способ повышения активности контактных инсектицидов. Йодль (Verfahren zur Steigerung der Wirksamkeit von Kontaktinsekticiden. Jodl Richard) [Siegel & Co.]. Пат. ФРГ 966329, 25.07.57

Добавки силиконовых масел (СМ) к инсектицидным составам ускоряют проникновение и увеличивают продолжительность их действия. Описаны: инсектицидный воск, содержащий 0,5 γ-ГХЦГ (I) и 0,5% СМ,

инсектицидное средство для ухода за мебелью (0,3% I и 1% СМ) и средство для аэрозольного опрыскивания растений — 20 ч. действующего начала (12 *г* I + + 38 *г* бензилбензоата + 50 *г* бензина) и 80 ч. смеси $CCl_2F + CCl_3F$ + 1 ч. СМ. А. Грапов

47901 П. **Способ получения эпокисей. Смит, Пейн** (Procédé de préparation de composés d'oxyrane. Smith Curtis W., Payne George B.), [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappif]. Франц. пат. 1107517, 3.01.56 (франц.)

Реакцию между этиленовыми соединениями и H_2O_2 проводят в присутствии неорганич. надкислоты, предпочтительно надвольфрамовой, которую можно получить также in situ введением WO_3 в реакционную смесь. Во избежание превращения образовавшихся эпокисей в другие соединения, в частности в продукты гидроксилирования, или с целью доведения образования этих соединений до минимума необходимо прежде чем поднять т-ру смеси выше 100° удалить из нее к-ты (в том числе и избыток WO_3) или нейтрализовать их. Наиболее пригодный способ удаления к-т — контактирование реакционной смеси с анионитной смолой, предпочтительно полиаминофенолформальдегидной, или продуктом конденсации алифатич. полиаминов с полигалоидоуглеродами (амберлитами 1-4В и IRA-400 и др.). В случае нерастворимой в воде эпокиси к-ты удаляют промывкой реакционной смеси водой. В качестве исходных в-в предпочтительны этиленовые соединения, не содержащие других элементов, кроме С, Н, О, S и галоидов. Наиболее интересны полициклич. этиленовые соединения с конденсированными 5- и 6-членными кольцами, так как они образуют стабильные эпокиси с инсектицидными свойствами, в частности 1,4-эндометиленциклогексадиен-2,5-гекса- и -октагидронафталины, 2,3-дихлор-1,4-эндометилендициклогексадиен-2,5, 2,3-дихлор-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро-1,4,5,8-экзоэндодиметиленонафталин, 5,6-дихлор-4,7-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроинден и др. H_2O_2 можно применять безводн., но предпочтительны продажные 25—60%-ные водн. р-ры, причем выхода эпокисей тем выше, чем меньше содержание воды в реакционной смеси; вместо H_2O_2 можно применять соединения, образующие H_2O_2 в реакционной смеси. Предпочтителен некоторый избыток H_2O_2 против стехиометрически необходимой, т. е. несколько больше 1 моля H_2O_2 на 1 этиленовую связь. Р-цию предпочтительно проводить в среде, способной растворять 90% H_2O_2. Наиболее удобны органич. р-рители некислотного характера — спирты (лучше всего *трет*-C_4H_9OH и *трет*-$C_5H_{11}OH$), оксиэфиры (моноэтиловые эфиры этилен- и диэтиленгликолей), диоксан, кетоны и т. п. Т-ра р-ции от —10° до ~ 75°, предпочтительно между ~ 40° и ~ 75°; продолжительность р-ции 1—6 час. Так, для получения дильдрина на 1 моль альдрина действуют 1,2 молями 60%-ной водн. H_2O_2 при 70° с перемешиванием в присутствии 20 *г* WO_3 и 1000 *г* азеотропа *трет*-C_4H_9OH с водой (~ 12 вес. % H_2O). Продолжительность р-ции 6 час. Реакционную смесь выливают в ~ 3-кратный объем воды, содержащей ~ 10 *г* K_2CO_3 (50% от веса WO_3), для перевода в р-р нерастворимой WO_3, отфильтровывают осадок, промывают его тщательно водой и высушивают в вакууме. Выход 98 мол. % от альдрина и 82 мол. % от израсходованной H_2O_2; т. пл. смешанной пробы с аутентичным образцом дильдрина (т. пл. 165—170°) 175—165°, эпоксисное число 0,25 *экв* на 100 *г* против теоретич. 0,26 *экв.* на 100 *г*. Из маточного р-ра можно отгонять азеотроп C_4H_9OH для повторного использования, а из кубового остатка осаждать катализатор, также пригодный для повторного использования. С надванадиевой к-той выхода несколько ниже. Р-цию можно проводить в среде CH_3OH (2500 *мл* на 1 моль альдрина) при 50—55° (7 час.); выход 93%. По данным ИК-анализа продукт состоит из 60 вес. % дильдрина и 40 вес. % альдрина. Аналогично получают эндрин из изодрина и 1,2-эпокси-4,5,6,7,8,8-гексахлор-4,7-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроинден из хлордена (4,5, 6,7,8,8-гексахлор-4,7-эндометилен-3а,4,7,7а - тетрагидроинден). Я. Кантор

47902 П. **Способ получения 0,0-диалкил-S-аралкилмеркаптоалкилдитиофосфатов. Шрадер** (Verfahren zur Herstellung von 0,0-Dialkyl-thiolthiono-phosphorsäure-S-aralkylmercaptoalkylestern. Schrader Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 1006417, 19.09.57

38 *г* β-хлорэтилбензилсульфида (I) при 90° прибавляют к взвеси 41 *г* $(C_2H_5O)_2PSSNH_4$ в 60 *мл* C_4H_9OH (II), смесь выдерживают 15 мин. при 90° и получают 47 *г* S-(бензилмеркаптоэтил)-0,0-диэтилдитиофосфата (III), т. кип. 181°/0,05 *мм*. Аналогично из 38 *г* I и 35 *г* $(CH_3O)_2PSSNH_4$ в 60 *мл* II при 60° синтезируют S-(бензилмеркаптоэтил)-0,0-диметилдитиофосфат (IV), выход 36 *г*, т. кип. 160°/0,4 *мм* (с разложением). III и IV вызывают 100%-ную гибель листовой тли и паутинного клеща в конц-иях 0,001 и 0,01% соответственно; III в конц-ии 0,01% уничтожает всех мух, а в конц-ии 0,0001% — всех личинок мух. LD_{100} per os для крыс составляет для III и IV 100 *мг/кг*. S-Этилмеркаптоэтил-0,0-диэтилдитиофосфат при такой же токсичности для насекомых имеет LD_{100} для крыс 10 *мг/кг*. А. Грапов

47903 П. **Гексаалкилтриамиды S-алкил(арил)-галоидтиофосфорных кислот. Бирум** (N,N',N''-hexaalkylphosphorohalogenidotriamidothioic acid esters. Birum Gail H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2757117, 31.07.56

Гексаалкилтриамиды общей ф-лы: $(R_2^1N)_3P(X)SR(NO_2)_mX_n$ (I), где R' — алкил, содержащий 1—4 атомов С, R — насыщ. алкил. или арил, содержащие 1—6 атомов С, X — галоид, *n* — целое число от 0 до 3, *m* — целое число от 0 до 2, сумма $n + m \geqslant 1$, можно применять в качестве инсектицидов, нематоцидов, поверхностноактивных в-в, огнезащитных средств и т. д. I получают взаимодействием гексаалкилтриамидов (напр., гексаметил-(II), гексаэтил-, гекса-*н*-пропил- и гексаизобутил-, тетраметилдиэтил- и диметилдиэтилдибутилтриамиды) фосфористой к-ты (получают р-цией PCl_3 с подходящим диалкиламином) с соединением общей ф-лы: $X_nR(NO_2)_mSX$ (напр., 2-, 3- или 4-хлорбензол-(III), 2-, 3- или 4-фторбензол-, 2-, 3- или 4-йодбензол, 2-, 3-, 3,4- или 2,4-дибромбензол, 2,4,6-трихлорбензол-, трихлорметан-(IV), дихлорметан-, 2-хлорциклогексан-, 2-йодэтан-, 2-хлорэтан, 2-хлорпентан-, 2-(V), 3- или 4-нитробензол-, 2,4-динитробензол-, 2-нитропропансульфенилхлорид и др.). Р-цию проводят без р-рителя или в р-рителе (C_6H_6, толуол, циклогексан и т. д.) при нагревании или охлаждении в зависимости от реагирующих в-в. К смеси 200 *мл* C_6H_6, 18,9 *г* V прибавляют при 5—10° 16,3 *г* II, нагревают до ~ 20°, а затем до 75°. Твердое в-во отфильтровывают, промывают C_6H_6 и сушат 45 мин. при 0,2 *мм*. Выход гексаметилтриамида S-*о*-нитрофенилхлортиофосфорной к-ты 32,8 *г* (93%), т. пл. 139—141°. Аналогично из 17,9 *г* III в 50 *мл* C_6H_6 и 14,5 *г* II получают 30,5 *г* (89%) гексаметилтриамида S-*п*-хлорфенилхлортиофосфорной к-ты (VI), т. пл. 145—147°. Из смеси 27,9 *г* IV, 100 *мл* C_6H_6, 100 *мл* гексана и 24,5 *г* II при т-ре в пределах от —20° до —30° получают 34,8 *г* гексаметилтриамида S-трихлорметилхлортиофосфорной к-ты (VII). VII эффективен против *Oneopetus fasciatus*, личинок мексиканского соевого жука, пятнистых клещей и личинок *Epilachna*. VI и VII в конц-ии 0,1% эффективны против нематоды *Panagrellus redivivus*. Гексаэтилтриамид S-хлорамилхлортиофосфорной, гекса-*н*-пропилтриамид S-4-хлор-2-нитрофенилхлортиофосфорной, гексаметилтриамид

S-2,4,6-трибромфенилбромтиофосфорной и тетраметилдиэтилтриамид S-трихлорметилхлортиофосфорной к-ты также обладают инсектицидными и нематоцидными свойствами. К. Бокарев

47904 П. Получение хлорфеноксисоединений. Барбер, Грин (Preparation of chlorphenoxy compounds. Barber Harry James, Green Maurice Berkeley) [May & Baker Ltd.] Пат. США 2733271, 31.01.56

Соединения, применимые в качестве инсектицидов, акарицидов, фунгицидов и полупродуктов в произ-ве других органич. соединений, с общей ф-лой $ROCH_{3-n}Cl_n$, где R — бензольное кольцо с $\geqslant 1$ атомами Cl, а $n = 1$, 2 или 3, получают действием Cl_2 при 160—200° (180—200°) на соединение указанной ф-лы, в которой $n = 0$, 1 или 2. Р-цию проводят в жидкой фазе; катализаторы PCl_3, PCl_5, S_2Cl_2. Так, через смесь 71,2 *г* 4-хлоранизола и 5,25 *г* PCl_5 пропускали при 190—195° Cl_2 до увеличения веса смеси на 17,3 *г*, отгоняли HCl пропусканием через реакционную смесь CO_2 и после охлаждения выливали в воду со льдом, дважды экстрагировали эфиром, экстракт дважды промывали лед. 1 н. NaOH и дважды лед. водой и после сушки над $MgSO_4$ и перегонки получили 79,6 *г* 4-хлорфеноксиметилхлорида, т. кип. 105—115°/15 *мм*, т. пл. 20—26°, после перекристаллизации из петр. эфира — белые призмы с т. пл. 29—30°. Аналогично получены: из 2,4-дихлоранизола 2,4-дихлорфеноксихлорметан, т. пл. 55,5—56,5° (из петр. эф.), 2,4-дихлорфеноксидихлорметан, т. пл. 37—38° (из петр. эф.) и 2,4-дихлорфенокситрихлорметан, т. кип. 90—95°/0,3 *мм*; из 2,5-дихлор-, 2,4,6-трихлор- и пентахлоранизола — соответственно 2,4-дихлорфеноксихлорметан, т. пл. 52—54° (из петр. эф.), 2,4,6-трихлорфеноксихлорметан, т. пл. 34—35° (из петр. эф.) и пентахлорфеноксихлорметан, т. пл. 93—94° (из петр. эф.); из 4-хлорфеноксихлорметана и из 4-хлорфеноксидихлорметана — 4-хлорфенокситрихлорметан, т. кип. 130—140°/15 *мм*. Я. Кантор

47905 П. Метод уничтожения насекомых при помощи пропитки фабричных изделий алкилфенилсукцинимидами. Рингел, Фейнстейн (Method of killing insects with alkyl phenylsuccinimides and fabric impregnated therewith. Ringel Samuel J., Feinstein Louis). Пат. США 2768927, 30.10.56

N-алкил-α-фенилсукцинимид (I) (алкил содержит 1—5 атомов C), активный в борьбе с *Pediculis humanus corporis*, получают по методике, описанной Миллером и Лонгом (Miller, Long, J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 4895—4898). При подсаживании *P. humanus* на кусок ткани, пропитанной 1%-ным ацетоновым р-ром N-этил-α-фенилсукцинимида, гибель происходит в течение 31 дня, в случае пропитки N-метил-α-фенилсукцинимидом гибель наблюдается в течение 1—2 дней. Продолжительность действия следующих I равна 1 дню (перечисляется алкильная группа в I): C_3H_7, *изо*-C_3H_7, β-оксиэтил, C_4H_9, *изо*-C_4H_9, аллил. И. Мильштейн

47906 П. Применение *n*-хлорфенилбензилсульфида для борьбы с клещами. Стивенсон, Кранем, Хиггонс (Utilisation dans la lutte contre les acariens, de sulfure de benzyle et de p-chlorophényle. Stevenson Herbert Aubrey, Granham John Ernest, Higgons Dennis John) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Швейц. пат. 322149, 31.07.57

Дусты, суспензии, эмульсии и другие препараты, содержащие *n*-хлорфенилбензилсульфид (I), эффект и в-ны против яиц, личинок и взрослых клещей, особенно против красных паутинных клещиков, напр. *Tetranichus telarius* L. и *Metatetranychus ulmi* Koch. Концентрат эмульсии I готовят растворением I в смеси 10 ч. неионного эмульгатора (Insem 108) и 90 ч. C_6H_6, так чтобы р-р содержал 20% (вес/объем) I. Смачивающийся порошок получают смешением 20 ч. I, 8 ч. диспергатора (Belloig TD) и 72 ч. каолина (II). Дуст готовят перемешиванием 5 ч. I и 95 ч. II. К. Бокарев

47907 П. Способ применения мышьяковистого и сурьмянистого водорода в качестве пестицидов. Херц (Verfahren zur Nutzung des Arsen- und des Antimonwasserstoffes als Schädlingsbekämpfungsmittel. Herz Edmund Ritter von). Пат. ФРГ 965610, 13.06.57

Легко гидролизующиеся арсениды и антимониды щел. и щел.-зем. металлов, выделяющие при разложении AsH_3 и SbH_3, получают на месте применения в качестве пестицидов алюмотермич. путем непосредственным взаимодействием элементов или восстановлением кислородных или серусодержащих соединений As и Sb. Препараты применяют для борьбы с лисицами, кроликами, крысами, полевыми мышами, кротами, а также для уничтожения медведок, личинок майского жука, филлоксеры и колорадского жука в зимующей стадии. Примерный состав смесей (в %): As 70 + Al 30; Sb 77 + Al 23; H_3AsO_3 62 + Al 38; $Ca_3(AsO_4)_2$ 70 + Al 30; Sb_2O_3 70 + Al 30; As_4S_4 65 + + Al 35; Sb_2S_2 70 + Al 30. И. Мильштейн

47908 П. Способ борьбы с грибками в зараженных почвах с помощью галоидных соединений 2-пропанона. Мьюли (Process of treating fungus infected soil with halogenated 2-propanone compounds. Meuli Lloyd J.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2763097, 18.09.56

Введение в почву на глубину ~5 *см* (иногда на глубину ~64 *см*) 1,3-дихлор-(I) или 1,3-дибромпропанона-2 (II) в дозе 5—50 *мг* на 1 *кг* почвы защищает растения от почвенных грибков, улучшает рост всходов и повышает урожай культур. Фунгицидные препараты на основе I и II готовят обычными способами. Для приготовления жидких препаратов особенно подходящим р-рителем является нефтяное масло (т. кип. 204°, т-ра вспышки 27°). Смачивающийся порошок содержит 25 ч. I, 71 ч. фуллеровой земли, 2 ч. алкиларилсульфоната и 2 ч. Na-соли алкиларилсульфокислоты. Концентрат эмульсий имеет состав: 25 ч. II, 65 ч. ксилола и 10 ч. эмульгатора тритон X—155 или 90 ч. I и 10 ч. полиоксиэтиленсорбитмонолаурата. Обработка почвы I и II уничтожает *Fusarium solani*, *Phytium* spp. и *Rhizoctonia solani* и обеспечивает 98—100%-ную всхожесть лимских бобов и сахарной свеклы. К. Бокарев

47909 П. Фунгицидный состав и методы его применения. Ньюмойер (Fungicidal composition and methods of applying. Neumoyer Clifton R.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2777793, 15.01.57

5-хлор-2-окси-α-трихлорметилбензиловый спирт (I), получаемый конденсацией *n*-хлорфенола с хлоральгидратом (австр. пат. 141159, 25.03.35), применяют в качестве с.-х. фунгицида в виде дустов, а также 0,1—0,2% водн. суспензий и эмульсий, которые готовят с помощью поверхностноактивных в-в. Норма расхода I 1,12—3,36 *кг/га*. I наиболее активен против *Erysiphi poligoni*, а также против *Sclerotinia fructicola*, *Venturia inalqualis* и *Alternaria solani*, прорастание спор *Phytophthora infestans* I подавляет на 85—97%. I активен также против мучнисторосых грибов на хлопчатобумажных тканях. Г. Швиндлерман

47910 П. Способ борьбы с грибковыми заболеваниями. Цобрист, Грубер (Verfahren zur Bekämpfung von Pilzkrankheiten. Zobrist Leo, Gruber Max H.) [Esso Standard (Switzerland)]. Швейц. пат. 313322, 31.05.56

Для борьбы с грибковыми заболеваниями растений (ложная мучнистая роса, *Oidium tukkeri*) применяют смеси, содержащие 1 ч. N-трихлорметилтиотетрагидрофталамида (I), 2—3 ч. Cu (в виде нерастворимых в воде

соединений), 1—2 ч. S и $\leqslant 5$ ч. инертного наполнителя. Примерные составы смесей: 15% I + 54% S + 31% каолина; 10% I + 15% $CuCO_3$ (27% Cu) + 36% каолина.

А. Грапов

47911 П. **Способ получения новых ацилированных гидразонов.** **Марго, Гизин** (Verfahren zur Herstellung von neuen acylierten Hydrazonen. Margot Alfred, Gysin Hans) [Fa. J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ГДР 12587, 1.02.57

Трихлорметилсульфенисульфонилгидразоны общей ф-лы $RSO_2N(SCCl_3)N{=}C(R')R''$ (I), где R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, $ClCH_2$, CH_3CHCl; R′ и R″ = C_6H_5 и H; 4-ClC_6H_4 и H; 3,4-$Cl_2C_6H_3$ и H; 3-$NO_2C_6H_4$ и H; 4-$NO_2C_6H_4$ и H; 4-$CH_3C_6H_4$ и H; $OCH{=}CHCH{=}C$ и H; $OC(NO_2){=}CH{-}CH{=}C$ и H; C_6H_5 и CH_3; 4-ClC_6H_4 и CH_3; C_6H_5 и C_2H_5; 3,4-$Cl_2C_6H_3$ и C_2H_5; $C_6H_5CH{=}CH$ и CH_3; 4-$ClC_6H_4CH{=}CH$ и CH_3; получают взаимодействием CCl_3SCl (II) с сульфонилгидразонами общей ф-лы $RSO_2NHN{=}C(R)R''$ (III) в присутствии связывающих к-ту в-в (K_2CO_3, Na_2CO_3, C_5H_5N, $(C_2H_5)_3N$, $(C_4H_9)_3N$) или взаимодействием II с солями щел. металлов III. 19,8 *г* $C_6H_5CH{=}NNHSO_2CH_3$ растворяют в 200 *г* 0,5 н. р-ра щелочи и при 10—20° прибавляют 19 *г* II, после перемешивания (1 час) к р-ру добавляют NaOH до щел. среды по фенолфталеину и отфильтровывают N′-метансульфонил-N-трихлорметансульфенил-N-бензилиденгидразин (IV), т. пл. 123—124° (из CH_3OH). Аналогично получены (в скобках указаны т. пл. в °С): N-(фурфурилиден)-(V) (127—128; из CH_3OH), N-(4-хлорбензилиден)-(115—116), N-(4-нитробензилиден)-(166—167), N-(4-метилбензилиден)-(107—108), N-(2-хлор-5-нитробензилиден)-(158—159), N-(α-метилбензилиден)-(137—138), N-(циннамилиден)-(148—149), N-(α-метил-3,4-дихлорбензилиден)-, N-(α-*н*-пропил-3,4-дихлорбензилиден)-, N-(α-метил-4-хлорциннамилиден)- N′-метансульфонил-N-трихлорметансульфенилгидразин; N′-этансульфонил-(95—96), N′-хлорметансульфонил-N-трихлорметансульфенил-N-(бензилиден)-гидразин (VI) (73—74), N-(бензилиден)-(118—119), N-(4-нитробензилиден)-N′-α-хлорэтансульфонил - N- трихлорметансульфенилгидразин (139—140; снова затвердевает при 166—167°) и N′-хлорметансульфонил-N- трихлорметансульфенил-N-фурфурилиденгидразин. Обработка 19 *см*² поверхности 0,25 *мл* ацетонового р-ра, содержащего 25 γ IV, V или VI, дает подавление прорастания 90% спор *Alternaria* на розе, *Alternaria tenuis*, *Botrytis cinerea*, *Coniotyrium diplodiell*, *Fusarium culmorum* и *Penicillium crustaceum*. I могут применяться для защиты растений и различных материалов (дерево, текстиль, меха, кожа) от вредных грибков в форме дустов и конц. порошков в смеси с тальком, каолином, болюсом, бентонитом, мелом и с добавками смачивателей и диспергаторов, а также в виде концентратов эмульсий, р-ров в органич. р-рителях ($CHCl{-}CCl_2$, петр. эфир с добавкой ацетона или высших кетонов), дымов и туманов. Дуст 2—5 ч. IV на 95—98 ч. талька применяют для дезинфекции семян свеклы. Смачивающийся порошок 10 ч. V + 82 ч. каолина или мела + 5 ч. сульфитного щёлока + 3 ч. продукта конденсации (ПК) окиси этилена с алкилфенолами и концентраты эмульсий 20 ч. VI + 40 ч. ксилола + 30 ч. ПК или 25 ч. I + 67 ч. ксилола + 8 ч. ПК применяют для защиты растений.

А. Грапов

47912 П. **Процесс защиты органического вещества от повреждения грибками с помощью обработки хлорзамещенными тиа- или дигидротианафтендиоксидами.** **Джонсон, Харви, Уэст** (Process of protecting organic matter against fungus growth by applying a chlorine substituted thia- or dihydrothianaphthene dioxide. Johnson Oscar H., Harvey Allan M., West Harry) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2758955, 14.08.56

Производные тианафтен-1-диоксида общей ф-лы $CH{=}CHCH{=}CHC{=}CCX{=}CXSO_2$ и 2,3-дигидротианафтен-1-диоксида общей ф-лы $CH{=}CHCH{=}CHC{=}CCHXCHXSO_2$, где X — нитро-, амино-, родан-, арилокси-, тиоалкокси- и тиоарилоксигруппы и особенно Cl и Br, причем один из X может быть H, применяют в качестве фунгицидов для защиты растений и для защиты текстиля. Дусты фунгицидов готовят размалыванием 1 ч. действующего начала с 200 ч. талька, диатомовой земли, пирофиллита или других обычных носителей. Для получения суспензии порошок, приготовленный смешением 5 ч. фунгицида, 4,7 ч. глины и 0,3 ч. смачивателя, разбавляют 5000 ч. воды. Можно применять р-ры фунгицидов в органич. р-рителях или их водн. эмульсии. В конц-ии 0,0075% следующие в-ва обеспечивают защиту томатов от *Alternaria solani*: 2-бром-(I), 3-бром-(II), 3-хлор-(III), 3-метокси-(IV), 2,3-дибром-2,3-дигидро-(V) и 2,3-дихлор-2,3-дигидротианафтен-1-диоксиды (VI) на 100, 100, 99, 43, 97 и 81% соответственно, а 2,3-дибромтианафтен-1-диоксид (VII) (в конц-ии 0,625%) — на 99%. В конц-ии 0,0039% I защищает от *Phytophthera infestans* на 100%, II на 97%, VII на 96%, III (в конц-ии 0,0075%) на 64%, V (в конц-ии 0,0037%) на 76% и VI (в конц-ии 0,0156%) на 82%. Обработка 0,5%-ными дустами в-в обеспечивает защиту бобов от *Uromyces appendiculatus*: I на 87%, III на 83%, VII на 97%, V на 62% и II (1%-ный дуст) на 100%. IV предохраняет яблони от *Venturia inaequalis* на 22%. Обработка семян растений фунгицидами в дозе 10 *г* на 1 *кг* семян защищает их от почвенных грибков *Pythium spp*: I на 100%, II на 90%, III на 54%, IV на 83%, VII на 68%, V на 68% и VI на 129% по сравнению с предохраняющим действием обычных торговых препаратов, принятым за 100%.

К. Бокарев

47913 П. **Гербициды.** **Гилберт** (Herbicides. Gilbert Everett E.) [Allied Chemical & Dye Corp.]. Пат. США 2764479, 25.09.56

В качестве гербицида (Г) предлагаются гексахлор-, пентахлорацетон и их смеси, получаемые прямым хлорированием трихлорацетона, согласно пат. США 2635117 (РЖХим, 1954, 15427). Г растворим в органич. р-рителях и нерастворим в воде. Подходящим р-рителем является нефтяной дистиллят с вязкостью ~ 40 сек. Сейболта при т-ре ~ 38°, т-ра текучести масла ~ −12°, ~ 10% масла перегоняется при т-ре > 226° и 90% при т-ре > 315°. Г применяют в виде р-ров, эмульсий, дустов (5—50% Г) и смачивающихся порошков. Для уничтожения прорастающих семян сорняков и всходов Г применяют в дозе 5,5 *кг/га*. В дозе 55 *кг/га* получают длительное неселективное действие. Г особенно эффективен против однодольных растений, но активен и против двудольных, его можно применять для борьбы с сорняками хлопчатника, особенно гумая, в дозе 22 *кг/га*.

К. Бокарев

47914 П. **Способ получения чистой 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты.** **Пето** (Procédé de préparation de l'acide 2-méthyl-4-chloro phénoxy acétique pur. Peto Fernand). Франц. пат. 1116266, 7.05.56

Водный р-р 2-метилфеноксиуксусной к-ты (I), pH которого едкой щелочью или другим основанием доведен до 4—6, обрабатывают непрерывно одновременно с Cl_2 (в 2-ном кол-ве против необходимого для замещения 1 атома H на Cl в I) таким кол-вом щелочи или основания, чтобы pH реакционной смеси в течение всего процесса хлорирования находился на уров-

но 4—6, предпочтительно 4—5. Вместо Cl_2 и нейтрализующего агента р-р I с pH 4—6 можно обрабатывать HCl и окислителем (Na_2O_2, $Na_2Cr_2O_7$, NaOCl, $NaClO_3$), поддерживая pH реакционной смеси в течение всего процесса в указанных пределах. Хлорирование проводят в обоих случаях при т-рах от $\sim$ 20 до т-ры кипения смеси. По завершении р-ции 2-метил-4-хлорфеноксиуксусную к-ту (II) осаждают из р-ра сильной к-той, промывают и высушивают при 100°. Выход 100%-ной II $\sim$90%. В р-р 100 *г* I в 100 *г* 20%-ного водн. NaOH вводят одновременно и непрерывно при 35° и перемешивании 45 *г* Cl_2 и 130 *г* 20%-ного водн. NaOH, поддерживая pH смеси между 4,5 и 5, после чего добавляют 100 *мл* конц. HCl, промывают осадок водой и высушивают; выход 98 *г* 100%-ной к-ты. 100 *г* I растворяют в 80 *мл* 28%-ного водн. KOH, доводят pH р-ра до 6 и добавляют непрерывно и одновременно в течение 1,5 час. при 45° 165 *мл* 12%-ной HCl и 400 *мл* р-ра NaOCl (50° по Гей-Люссаку), строго поддерживая pH смеси на уровне между 4 и 5, после чего добавляют 100 *мл* конц. HCl, промывают осадок водой и высушивают; выход 100%-ной II 105 *г*. Я. Кантор

47915 П. Гербициды группы N-карбамиламида. Герьёвич, Джонсон (N-(carbamyl) amide herbicides. Gerjovich Henry J., Johnson Rayner S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2762695; 2762696, 11.09.56

В качестве гербицидов применяют соединения общей ф-лы $(A)R_nC_6H_{4-n}N(X)CON(Y)Z$ (I), где R и **A** = H, галоид или алкил, содержащий <5 атомов C, $n = 1$ или 2, а из X, Y и Z один является формилом (пат. 2762695) или ацетилом (пат. 2762696), 1 или 2-алкилами (<5 атомов C); если алкил только один, то третьим заместителем является H или галоид. I получают конденсацией фенилизоцианата (II) с формамидом (III) или ацетамидом (IV) (каждый из которых замещен соответствующим образом); конденсацией алкилизоцианата с форманилидом (V) или ацетанилидом (VI) или конденсацией хлорангидрида карбаминовой или карбаниловой к-ты с теми же анилидами (амидами); р-цию ведут при 15—75° в среде безводн. инертного р-рителя. Так 7,3 *г* $CH_3CONHCH_3$, 15,5 *г* *м*-хлор-II в 150 *г* толуола нагревают до слабого кипения 4 часа и, отогнав в вакууме р-ритель, получают N-(*м*-хлоркарбанилил)-N-метил-IV; выход 58%, т. пл. 136—137° (из гексана). По этой же прописи из 6 *г* $HCONHCH_3$ получен N-(*п*-хлоркарбанилил)-N-метил-III; выход 77%, т. пл. 98—100° (из гексана). Аналогично из 39,9 *г* 3,4-дихлор-**V** и 10,4 *г* метилизоцианата в 150 *г* C_6H_6 получен N-метилкарбамил-3,4-дихлор-V, т. пл. 120—121° (из сп.); из 28 *г* **VI**, 14 *г* этилизоцианата в 150 *г* диоксана получен N-этилкарбамил-**VI**; выход 43%, $n^{25}D$ 1,5336. 102 *г* 3,4-дихлор-**VI** и 29,7 *г* CH_3ONa в 700 *г* безводн. толуола нагревают до тех пор, пока не прекратится отгонка CH_3OH; затем к полученной Na-соли 3,4-дихлор-**VI** добавляют 59,1 *г* диметилкарбамилхлорида и нагревают 2 часа при 90—95°; отделив NaCl и отогнав р-ритель, получают N-диметилкарбамил-3,4-дихлор-**VI**; выход 65%. Из нагретой до слабого кипения смеси 48,6 *г* 3,4-дихлоранилина в 200 *г* ксилола и 32 *г* $COCl_2$ в 185 *г* ксилола после полного выделения HCl получают 3,4-дихлор-II; не выделяя его, добавляют 18,6 *г* N-метил-III, нагревают 1 час с обратным холодильником, горячую смесь обрабатывают активированным углем и из фильтрата после охлаждения получают N-3,4-дихлоркарбанилил-N-метил-III; выход 52,9 *г*, т. пл. 141—142°. Аналогичными способами синтезированы: N-(3,5-диметилкарбанилил)-N-метил-III; т. пл. 103—105°; N-(3,5-диметилкарбанилил)-N-этил-III, масло; N-(*п*-хлоркарбанилил)-N-аллил-III, т. пл. 62—63°; N-(*п*-хлоркарбанилил)-N-этил-III, т. пл. 103—104°; N-карбанилил-N-бутил-III, т. пл. 65—66,5°; N-(3,4-дихлоркарбанилил)-N-этил-III, т. пл. 114—116; N-карбанилил-N-метил-III, т. пл. 54—55°; N-(*о*-хлоркарбанилил)-N-метил-III, т. пл. 79,5—80,5°; N-(*м*-хлоркарбанилил)-N-метил-III, т. пл. 96—97; N-(*м*-метилкарбанилил)-N-метил-III, т. пл. 69—70°; N-(3-хлор-4-метилкарбанилил)-N-метил-III, т. пл. 99,5—101,5°; N-(метилкарбамил)-**V**, т. пл. 143° (разл.); N-(этилкарбамил)-**V**, т. пл. 120,5—122,5°; N-этилкарбамил-3,4-дихлор-**V**, т. пл. 107,5—108,5°; N-(диметилкарбамил)-**V**, т. пл. 140—141°; N-(диметилкарбамил)-3,4-дихлор-**V**, т. пл. 83—84°; N-(*п*-хлоркарбанилил)-N-метил-**IV**, т. пл. 100—101,5°; N-(3,4-дихлоркарбанилил)-N-метил-**IV**, т. пл. 144,5—146°; N-(*м*-хлоркарбанилил)-метил-**IV**, т. пл. 136—137°. I в виде дустов, суспензий и эмульсий, а также в виде гранулированных композиций применяют для борьбы с сорняками в различные периоды их роста; в частности на хлопковых и кукурузных полях I в дозе 0,6—6,72 *кг/га* применяют после посева, но до появления всходов растений. Г. Швиндлерман

См. также: Инсектициды. Синтез 46703, 46848, 46865. ДДГН-дегидрохлориназа 17715Бх. Ферментативное разложение 18762Бх. Токсикология 47196, 47272. Бактерициды и фунгициды: предохранение древесины 48253—48258, 48272, 48273, 48278. Регуляторы роста: синтез 46696, 46775. Образование в растениях 18051Бх. Действие 18116—18120Бх, 18123Бх, 18124Бх, 18126—18129Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

47916. Содержание эфирных масел в цитрусовых плодах. Джакомо (Contributo alle conoscenze sul rendimento degli agrumi in olii essenziali. Giacomo Angelo di), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 1 39 (итал.)

Изучено изменение содержания эфирных масел в плодах мандарина в зависимости от возраста и объема плода. Найдено, что содержание масла изменяется в зависимости от сорта, степени зрелости, объема, географич. местоположения и т. д., от времени сбора, климатич. условий, условий перевозки и т. д. и способа выделения. Показано, что в условиях Аргентины максим, содержание масла в кожуре мандарина приходится на середину февраля. Среди плодов одного возраста максим. кол-во масла на единицу веса содержали плоды наименьшего объема. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 67385. А. Верещагин

47917. Ваниль и ее экстракты. Морель (Contribution a l'étude de la vanille et de ses extraits. Maural A.), Inds. parfum., 1955, **10**, № 1, 14—19 (франц.)

Изучен состав экстрактов ванили в зависимости от различной конц-ии их, температурных условий получения, крепости экстрагирующего спирта и экстракции водой. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 35926. Е. Смольянинова

47918. Перечная мята *Mentha piperita* L. сорта Italo-Mitcham. Распределение и динамика главнейших летучих веществ. Ботта, Мorассутти Ботта (Mentha piperita L. varietà Italo — Mitcham. Localizzazione e variazioni dei principali costituenti volatili. Botta Angelo, Morassutti Botta Maddalena), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, **39**, № 9, 466—470 (итал.)

Свойства эфирного масла перечной мяты, выращенной в Пьемонте (Италия), колебались в следующих пределах: содержание ментола (I) свободного 38,34—50,40%, связанного 3,23—5,96%, ментил-ацетата (II) 4,09—7,56%, ментона (III) 17,74—27,57, кислотное чис-

до 0,2—1,05, эфирное число (ЭЧ) 11,57—21,39, ЭЧ после ацетилирования 138,85—171,10, d^{150} 0,9030—0,9136, $(\alpha)=(-16,09°)-(24,50°)$. Динамика содержания отдельных компонентов эфирных масел в течение вегетационного периода показывает, что от момента заложения цветочных почек до конца вегетационного периода кол-ва свободного **I** и **II** постепенно увеличиваются при одновременном снижении содержания **III**. Имеющийся в эфирном масле цветков ментофуран достигает наивысшего содержания в разгар цветения; благодаря положительному значению его уд. вращения последнее изменяется в ходе развития растений, причем отрицательное вращение имеет самое низкое абс. значение в середине периода цветения. Снижение содержания III в листьях и цветках в течение периода цветения и высокое содержание **III** в молодых листьях перед цветением исключает возможность его образования из I согласно теории Шарабо. По мнению авторов, в растении мяты синтезируются одновременно I и III, причем по мере старения растения часть III восстанавливается до **I**. А. Верещагин

47919. Эфирные масла *Tarchonanthus camphoratus* L. (Эфиопия). Ровести (Les essences de *Tarchonanthus camphoratus* L. d'Ethiopie. Rovesti P.), Inds parfum. et cosmét., 1957, **12**, № 12, 399—401 (франц.)

Перегонкой паром из листьев и стеблей *Tarchonanthus camphoratus* L., собранных в период засухи в феврале (1-й образец) и в период дождей в августе (2-й образец), получено эфирное масло. Установлено, что выход масла и свойства его (d_{15}, $[\alpha]^{20}D$, $n^{20}D$, эфирное число (ЭЧ), ЭЧ после ацетилирования, растворимость при 15°, содержание камфоры и терпенов (т. кип. 160—170°)) зависят от кол-ва атмосферных осадков и соответственно равны: для 1-го образца 0,108%, 0,9171, —7,23°, 1,4681, 31,73, 149,33, 1/3 в 70%-ном спирте, 8,4%, 36,2%; для 2-го образца 0,209%, 0,8968, —2,15°, 1,4718, 18,67, 41,07, 1/3 в 90%-ном спирте, 1,1%, 78,9%. С. Кустова

47920. Растворение эфирного масла при помощи сложных коллоидных растворителей. Андреева М. А., Элми эсэрлэр. Азэрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-т, 1957, № 7, 35—40 (рез. азерб.)

Представлены данные по растворению эфирного масла (ЭМ) в сложных колл. р-рителях, состоящих из трех компонентов: воды, спирта (этилового (I), бутилового (II), изобутилового (**III**), изоамилового (**IV**) и октилового (V)) и мыла (М) (щел. соли нафтеновых к-т и мыла высших жирных к-т — олеиновой и стеариновой). Для графич. изображения растворимости пользовались треугольником Гиббса. Конц-ия ЭМ 10%. В случае применения I гомог. р-ры получаются при конц-ии 30—50%, при более высокой конц-ии образуется гелеобразная масса. При применении II и III гели образуются при конц-ии М > 40%. С **IV** при малом содержании М (20%) и **IV** (20%) прозрачных и однородных р-ров получается больше, чем с другими спиртами. V не дает прозрачных р-ров; в области с невысоким содержанием М (~ 10%) и V (~ 18%) получается густая мазеобразная эмульсия. Повышение содержания V приводит к образованию двух слоев, а повышение кол-ва М вызывает образование гелей. Получены прозрачные 30%-ные р-ры фенхелевого масла с Na нафтеновым М и *изо*-IV. Установлено, что характер М изменяет и характер р-ров. Е. Киселева

47921. Промышленный синтез терпеновых производных из химического сырья. Лээтс К. В., Качанов Я. Е., Шумейко А. К., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 33—35

Описан технологич. процесс получения геранилхлорида (а затем цитраля) из изопрена по схеме: гидрохлорирование изопрена, р-ция теломеризации гидрохлорида изопрена с изопреном (в присутствии катализатора), образование комплексного соединения геранилхлорида с уротропином и образование цитраля (кипячение и перегонка с водой). Выход цитраля до 80% от теоретич., содержание альдегида (после ректификации) 98%. Предложенный метод даст возможность полностью заменить в синтезе душистых в-в и витамина А кориандровое масло хим. сырьем и, кроме того, получить ряд ценных для парфюмерной пром-сти душистых в-в (гераниол, терпинеол, фарнезол и др.). Н. Любошиц

47922. Цветы как источник аромата. Швейсхеймер (Blumen als Parfumspender. Schweisheimer W.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 8, 230—232 (нем.)

Данные о составе эфирных масел цветов жасмина, нарцисса и гиацинта и о применении душистых в-в и эфирных масел для создания цветочных композиций с запахом фиалки, сирени и нарцисса. С. Корэ

47923. Отдушивание туалетных мыл. Клейнер (Die Parfümierung von Feinseifen. Kleiner Erich), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 12, 368—370 (нем.)

Приведен ряд рецептур для отдушивания туалетных мыл. Л. Шулов

47924. Некоторые направления в развитии промышленности средств для ухода за телом. Новак (Fachliche Entwicklungstendenzen in der Körperpflegemittel-Industrie. Nowak Gustav A.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 12, 650—655 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор средств для ухода за телом (мази, крем, губные помады, синтетич. детергенты и др.); их состав и значение различных компонентов. Отмечается применение в косметике новых биологически активных в-в, гормонов и др., а также вспомогательных средств при электробритье и аэрозолей. Е. Шепеленкова

47925. Золи аминокислот в современной косметике. Фасбендер (Aminosäuresole in der modernen Kosmetik. Eassbender W.), Parfüm. und Kosmetik, 1958, 39, № 1, 11—12, 15—16 (нем.)

В косметике применяют концентрат аминокислот (А), содержащий от 18 до 22 различных А, но так как некоторые из них (цистин, лейцин и др.) трудно растворимы, все более широкое применение находят золи аминокислот (ЗА). ЗА получают фракционированным гидролизом различных натуральных протеинов, ЗА как и сами А регулируют питание кожи, делают ее красивой и здоровой. ЗА применяют в питательных кремах в кол-ве 0,5%, в средствах для укладки волос, ухода за волосами и роста волос в кол-ве 1—2%. ЗА вводят в растворенном виде в воду для волос, в эмульсии типа масло в воде и вода в масле, а также в спиртсодержащие препараты. Приведены способы введения ЗА в указанные средства. Препараты с ЗА консервируют, напр., эфиром *n*-оксибензойной к-ты. Для достижения pH 5—7 вводят лимонную к-ту. И. Милованова

47926. Алкилоламиды жирных кислот в композициях для губных помад и других косметических препаратах. Гофман (Fettsäurealkylolamide in Lippenstiftkompositionen und anderen kosmetischen Präparaten. Hoffmann Helmut), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 24, 729 (нем.)

Обсуждается применение алкилоламидов жирных к-т в качестве р-рителей для красящих в-в в композициях для губных помад, а также в ряде других косметич. препаратов в качестве стабилизаторов эмульсии. Л. Шулов

47927. Ацетильные производные жиров. Сисле (Les dérivés acylés des corps gras. Sisley J. P.), Rev. franç. corps gras, 1957, 4, № 6, 314—318; Inds parfum., 1957, 12, № 3, 80—82 (франц.)

Рекомендуется применение в косметич. препаратах ацетилированных моноглицеридов стеариновой и олеиновой к-т, а также ацетоксистеариновой к-ты и ацетилированного ланолина (АЛ). Эти в-ва безвредны, не прогоркают, пластичны; растворимость в спирте увеличена. АЛ образует прозрачные р-ры в минер. маслах, приобретает приятный запах, большую пластичность и становится поверхностноактивным. Ацетилированные спирты ланолина легко диспергируются в присутствии эмульгирующих и диспергирующих агентов, растворимы во всех соотношениях в минер. и растительных маслах. Е. Смольянинова

47928. Тритолат — новая основа для косметических препаратов. Ротеман (Tritolat ein neuer Grundstoff für kosmetische Präparate. Rothemann Karl), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 20, 573 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Тритолат (I) выделен из зародышевых масел и представляет собой комплекс эфиров жирных к-т. Полученные эфиры имеют йодное число 1, кислотное число 10,3; число омыления 200, т. пл. 34°, *d* 0,9432. I — воскообразная масса, светлоокрашенная, со слабым запахом. I быстро проникает в кожу, оказывая глубокое действие, и способствует проникновению в кожу добавленных активных в-в. I после клинич. испытаний рекомендован для введения в дневные кремы и губные помады в кол-ве 5%. I содержит 0,1% α- и β-токоферола. И. Милованова

47929. Аллантоин и его применение в фармации и косметике. Делавиль (L'allantoine, son emploi en pharmacie et en cosmetologie. Delaville Maurice), Inds parfum. et cosmet., 1957, **12**, № 5, 172—176 (франц.)

Описан продукт окисления мочевой к-ты — аллантоин, обладающий заживляющими и кровеостанавливающими свойствами, его получение, физ., хим. и фармацевтич. свойства. Даны рецептуры кремов и лосьонов, содержащих аллантоин. Е. Кабошина

47930. Антиокислители в косметике. Уокер (Antioxydantien in der Kosmetik. Walker Gavern T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 26, 785—786 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны некоторые антиокислители и синергисты для косметич. препаратов. А. Войцеховская

47931. О заменителях глицерина. Шварц (Über Austauschstoffe des Glycerins. Schwarz Hans), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 20, 575—577 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводится рецептура приготовления средств для ухода за кожей и зубами, содержащих сорбит. Сорбит не ядовит, не раздражает кожи, хорошо диспергирует жир в эмульсиях, менее гидроскопичен и мягче втирается, чем глицерин. Е. Шепеленкова

47932. Парфюмерные и косметические аэрозоли. Оброцкий (Parfümistische und kosmetische Aerosole. Obrocki Eberhard), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 22, 663—666 (нем.)

Обсуждается приготовление аэрозолей: парфюмерных, дезодорирующих против пота и др. Дана рецептура дезодоранта для ног и лаков для волос в виде аэрозолей. Е. Шепеленкова

47933. Обзор работ о значении кислого покровного фактора кожи в местном применении. Льюбау (A review of the acid mantle factor in topical application. Lubowe Irwin I.), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, 29, № 5, 571, 572, 574, 576, 578, 580 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 48597

47934. Испытания действия косметических препаратов и средств ухода за телом. Фридерих (Über Verträglichkeitsprüfungen mit Kosmetischen Präparaten und Körperpflegemitteln am Menschen. Friederich H. C.), Parfüm. und Kosmetik, 1957, **38**, № 11, 635—636 (нем.)

Обсуждаются вопросы исследования воздействия, оказываемого на кожу людей косметич. препаратами и средствами ухода за телом. Л. Шулов

47935. Значение защитных кремов. Оррис (The value of barrier creams. Orris Leo), Safety Mainten., 1957, **113**, № 3, 58—61 (англ.)

Рекомендуется ряд профилактич. мероприятий для предотвращения частых профессиональных заболеваний. Из защитных кремов как особо эффективные отмечены кремы, содержащие силиконы. Т. Волкова

47936. Химия кератопластических веществ. Скейп (Die Chemie keratoplastischer Körper. Skeip C.), Kosmet. Monatsschr., 1957, **6**, № 10, 8—10 (нем.)

Описано изменение кератина волос под действием препаратов для холодной завивки. И. Милованова

47937. Средства защиты от солнца и спектры поглощения. Тиц (Sonnenschutzmittel und Absorptionsspectra. Tietz Robert), Riechstoffe und Aromen, 1958, 8, № 1, 4—6 (нем.)

Обсуждается взаимосвязь характеристик спектров поглощения и защитных свойств средств, предохраняющих от действия солнечных лучей. Л. Шулов

47938. Абсорбция N-ацилсаркозинов на различных белковых материалах. Нелсон, Стюарт (The adsoption of N-acyl sarcosines on various protein materials. Nelson M. F., Stewart D.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 2, 122—131 (англ.)

С помощью изотопов изучалась абсорбция Na-N-лауроилсаркозина (I) и Na-N-пальмитоилсаркозина (II) на белковых материалах: казеине, желатине и женских волосах. Уменьшение pH вызывало увеличение абсорбции на всех субстратах. Абсорбция волосами увеличивалась с увеличением конц-ии р-ра. При увеличении периода действия абсорбция II на волосах больше, чем I. На казеине лучше абсорбируется I, а на волосах — II. Из-за неоднородности применяемых волос абсорбция на них I и II различна. Г. М.

47939. Гидрофильность и водное число эмульсий типа вода в масле. Сунье-Арбусса (Hidrofilia e indice de agua de excipientes-emulgentes a/o. Suñé Arbussá Jose M.), Galenica acta, 1955, **8**, № 3, 173—189 (исп.)

Изучены различные способы оценки гидрофильности эмульсий типа «вода в масле» посредством определения водн. числа. Способ высушивания дает лучшие результаты, чем перегонка с жидкостями, не смешивающимися с водой, напр., ксилолом. Длительность охлаждения эмульсий льдом не влияет на потерю воды из смеси 20 *г* гексадецилового спирта (I) и 15 *г* воды, но увеличивает время, требующееся для высушивания при 150°. (Это время понижалось при предварительной выдержке при ~ 20° перед высушиванием). При добавлении ⩽ 10 *мл* воды к смеси 5 *г* пчелиного воска, или ⩽ 30 *мл* воды к нагретой смеси 5 *г* I и 95 *г* вазелина (II) или ⩽ 50 *мл* воды к смеси 10 *г* ланолина и 90 ч. II, или же к смеси 10 ч. ланолина и 4 *г* I всего спирта и 86 *г* II (в обоих последних случаях на холоду и при нагревании) эмульсии оставались устойчивыми далее месяца. И. Г.

47940 П. Способ получения терпинеола отщеплением воды от терпина или терпингидрата. Хойер, Кейхер, Шуберт (Verfahren zur Herstellung von Terpineol durch Wasserabspaltung aus Terpin oder Terpinhydrat. Hoyer Hans, Keicher Georg, Schubert Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning. Werk Lech-Chemie Gersthofen]. Пат. ФРГ 955499, 3.01.57

Терпин (I) или терпингидрат (II) обрабатывают в отсутствие воды при т-ре < 200° твердым слабокислым

катализатором (К), устойчивым к гидролизу и не образующим с р-рителями, содержащими ОН-группу (напр., водой) «ансольвокислот», т. е. в-в, распадающихся на ион Н и комплексный анион. Для дегидратации можно применять расплавленные **I** или **II**, желательно в присутствии инертных р-рителей; процесс можно проводить в газовой фазе, в частности непрерывным способом. В качестве К можно применять Al-оксихлорид, Al-фосфат, кислые катионообменные смолы или активированные к-тами (CH_3COOH, H_3PO_4, H_3BO_3) окиси или гидроокиси (Al_2O_3, силикагель, гидратированную TiO_2). Носителями могут быть глина, силикагель или пемза. 60 *г* силикагеля, активированного H_3PO_4, и 200 *г* II помещают в колбу, соединенную с короткой колонкой. Перемешиваемую смесь нагревают на масляной бане при 150—170°. Образующийся терпинеол (III) отгоняется при давл. 20—28 *мм* рт. ст. По мере отгонки **III** добавляют **II**. Из 1600 *г* II получают 1255 *г* **III**, который отфильтровывают от небольшого кол-ва **I**. Перегонкой в вакууме получают чистый III, т. кип. 110—120°/20 *мм*. Применяя $Al_2(OH)_5Cl$ при 135—140° и 10—12 *мм* рт. ст., из 4757 *г* II получают 3970 *г* **III**, практически свободного от терпенов, d^{20} 0,9318. Активность К не снижается. Р-р 250 *г* II в 450 *мл* толуола подвергают азеотропной перегонке для удаления кристаллизационной воды. К полученному р-ру **I** прибавляют 12,5 *г* TiO_2-гидрата, активированного CH_3COOH. Смесь кипятят, удаляя воду при помощи водоотделителя. После прекращения дегидратации фракционированием остатка в вакууме получают 180 *г* чистого **III**. Приведены примеры парофазной дегидратации **II** над TiO_2-гидратом, активированным CH_3COOH, при 190—200° и над пемзой, пропитанной 10% H_3BO_3, при 140—150°. При указанном способе дегидратации удается получать высокие выходы III; образование углеводородов, которые обычно отгоняют с водяным паром, не происходит, поэтому способ позволяет экономить большое кол-во пара. В. Красева

47941 П. 6-метилиононы, метил-ироны и подобные им соединения и способы их получения. Н а в (Methyl-6-ionones, methyl-irones, and the like and process for preparing the same. N a v e s Y v e s-René) [Givandan Corp.]. Пат. США 2740817, 3.04.56

Способ получения α-ирона (I) и метил-α-ирона (II) отличается тем, что 3-метилгераниол (III) взаимодействием с ацетоном или *н*-бутаноном в присутствии (*трет*-$C_4H_9O)_3Al$ по р-ции Оппенауэра превращают в соответствующие псевдопродукты, которые затем подвергают циклизации действием 85%-ной H_3PO_4 (способ 1) при 30—35° или 62,5%-ной H_2SO_4 (способ 2). Псевдо-α-ирон (IV) получен с выходом 69,4%, т. кип. 125—127°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5320—1,5348, d_4^{20} 0,9005—0,9024, превращен в I, выход 72 *г* (по способу 1) и 69,5 *г* (по способу 2) из 100 *г* **IV**, т. кип. 109—112°/3,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4985—1,4026, d_4^{20} 0,9343—0,9364, очищен через 4-фенилсемикарбазон (выход 87,5%, т. пл. 174,5—175° (из сп.)), т. кип. 108—109°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5013, d_4^{20} 0,9346. Выход метил-псевдо-α-ирона (**V**) 56 *г* из 100 *г* **III**, т. кип. 130—132°/2,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5257, d_4^{20} 0,9039, переведен в II (выход 42 *г* из 60 *г* **V** (по способу 1), 27,2 *г* из 50 *г* V (по способу 2)), т. кип. 107—110°/1,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4999, d_4^{20} 0,9362, очищен через семикарбазон (т. пл. 214—216° (из CH_3OH)), т. кип. 109—110°/1,9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5015, d_4^{20} 0,9376. III синтезирован следующим путем: взаимодействием гидробромида диметилбутадиена с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ получают 2,3-диметилгептен-2-он-6 (выход 88%, т. кип. 84°/17 *мм*, $n^{20}D$ 1,45022, d_4^{20} 0,8634), который конденсацией с CH≡CH в присутствии $NaNH_2$ превращают в 2,3,6-триметилоктен-2-ин-7-ол-6, выход 86,1%, т. кип. 99—99,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,46932, d_4^{20} 0,8888. Последний при гидрировании в присутствии скелетного Ni-катализатора дает 3-метиллиналоол (**VI**), т. кип. 77—78°/3,6 *мм*, 94—95°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,46708, d_4^{20} 0,8737. Ацетилированием **VI** $(CHCO)_2O$ (при 16-часовом кипячении) получают ацетат III и 3-метилнерола, т. кип. 98—104°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4556—1,4658, d_4^{20} 0,9531—0,9497, который при омылении КОН дает III (выделяют фталат, затем разлагают), т. кип. 93—94°/2 *мм*, 119—120°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,48142, d_4^{20} 0,8919. С. Поддубная

47942 П. Использование 2_2-метил-α-ирона, семикарбазон которого имеет температуру плавления 188—189°, для приготовления духов. Н а в (Utilisation pour la préparation de parfums de la méthyl-2_2, α-irone dont la semicarbazone fond à 188—189°. N a v e s Y v e s R e n é) [L. Givandan et Cie, Soc. An.]. Швейц. пат. 322632, 15.08.57

Приведен состав композиции с использованием 2_2-метил-α-ирона (I) ($n^{20}D$ 1,5029, d_4^{20} 0,936; семикарбазон (II), т. пл. 188—189°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 165,5—166°), стереоизомер которого (II, т. пл. 214—216°) синтезирован описанным ранее способом (Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1612) путем циклизации 9-метилпсевдоирона в присутствии BF_3. Примеры (в вес. ч.): 1) I 400, 2_2-метил-α-ионон 250, α-ионон 250, α-ирон 10, масло иланг-иланга 30, гидрооксицитронеллаль 50, метилнонилацетальдегид 2,5, лауриновый альдегид 2,5, метиловый эфир гептинкарбоновой к-ты 5. 2) I 60, лавандовое масло 70, масло бергамота 50, апельсиновое масло 80, лимонное масло 35, болгарское розовое масло 10, гвоздичное масло 10, родинол 400, α-ирон 5, фенилэтиловый эфир валериановой к-ты 60, кумарин 70, абс. масло бобов тонка 100, абс. масло ванили 50. С. Кустова

47943 П. Модифицированный ланолин. К о н р а д, М о т ю к (Modified lanolin. C o n r a d L e s t e r I., M o t i u k K a l m e n) [American Cholesterol Products, Inc.]. Пат. США, 2725334, 29.11.55

Для получения модифицированного ланолина (Л), пригодного для применения в фармацевтич. и косметич. целях, Л обрабатывают уксусным или пропионовым ангидридом, рицинолевой к-той или бензойным ангидридом. При этом в р-цию вступают в зависимости от условий от 40 до 100% гидроксильных групп Л. Продукт р-ции отмывают водой от избытка ацилирующего реагента, и остаток воды, ацилирующий реагент и побочные продукты р-ции удаляют нагреванием в вакууме в атмосфере N_2. Получаемые продукты характеризуются отсутствием запаха и хорошей растворимостью в минер. масле. Взаимодействие с рицинолевой к-той ведут в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. М. Землянухина

47944 П. Гигиеническое средство. П л а н т ь е (Produit de toilette et d'hygiène. P l a n t i e J o s e p h). Франц. пат. 1126135, 15.11.56

В состав гигиенич. средства входит (в ч.): 0,8 борной к-ты, 0,18 буры, 0,02 антиспазматич. средства, напр. камфоры, а также душистое в-во, обладающее дезинфицирующими свойствами, и жидкий, вязкий или порошкообразный носитель, напр. органич. гель, жидкий крем, спирт или пудра. В. Красева

47945 П. Капиллярный лосьон. Ф и к с (Lotion capillaire. F i x M a u r i c e). Франц. пат. 1117166, 18.05.56

Патентуется лосьон под названием «Капилофиксин» («*Capilofixine*»), содержащий (в *г* на 1 *л* лосьона): растительная смола 2, 90%-ный спирт 100, успокаивающее средство 15, лимонный сок 20, рыбий жир 30, отвар мыльной квилайи, *Quillaja saponaria* L. 3, остальное — кипящая вода. Н. Любошиц

47946 П. Пенящиеся смеси для окраски волос. Д е н Б е с т е (Foaming hair coloring compositions. D e n B e s t e M a r i o n) [Rayette, Inc.]. Канад. пат. 523774, 10.04.56

Патентуется косметич. композиция, водн. р-р кото-

рой применяют для окраски волос. Композиция содержит 0,05—2,5% не раздражающего, растворимого в воде основания, способного селективно адсорбироваться волосами из водн. р-ра, и 5—15% пенообразующих неионных поверхностноактивных в-в, напр., полученных конденсацией продуктов распада белка и галоидангидридов жирных к-т. О. Сладкова

См. также: Кумарин, гидролиз 46030. Кадинол, строение 46887. Сквалан, синтез 46896. Терпеноидные полиеновые соединения, циклизация 46901. Ванилин, определение 46482. S-гвайазулен, производное 47720. Эфиры муравьиной к-ты, формильные числа, определение 46460

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

47947. Влияние качества триацетата целлюлозы на физико-механические свойства пленок. Подгородецкий Е. К., Закурдаева Н. П., Техника кино и телевидения, 1957, № 8, 38—42

Деструкцией триацетата целлюлозы (ТЦ) посредством ацетолиза получены образцы различной уд. вязкости с неизменным содержанием связанной уксусной к-ты. В результате деструкции происходит небольшое снижение средней степени полимеризации ТЦ и значительное изменение вязкости конц. р-ров. При снижении средней степени полимеризации ТЦ от 400 до 300 вязкость 10%-ных р-ров снижается более чем в 3 раза. При этом физ.-мех. свойства пленок практически не изменяются, а усадка после фотографич. обработки снижается. Уменьшение вязкости ТЦ соответствует содержанию в нем ацетонорастворимых низкомолекулярных фракций. Ухудшение физ.-мех. свойств пленок наблюдается только при содержании в ТЦ ацетонорастворимых фракций 60% и выше. Наличие в ТЦ высокомолекулярных фракций также может оказать отрицательное влияние на качество пленок вследствие ухудшения растворимости. Применение в кинопленочной пром-сти ТЦ со сниженной в 2—3 раза вязкостью конц. р-ров и практически неизмененной уд. вязкостью дает возможность на 1,5—2% поднять конц-ию рабочих р-ров и сократить расход метиленхлорида как за счет повышения конц-ии, так и изменения соотношения метиленхлорид : спирт с 9 : 1 до 8 : 2, так как установлено, что последняя смесь обладает наилучшей растворяющей способностью по отношению к ТЦ. Б. Коростылев

47948. Некоторые замечания о фотографических материалах. Исосаки, Томота, Фудзии, Накамура, Chem. Engr's Digest, Кагаку когё сирё, 1957, 25, № 2, 67—74 (японск.)

Обзор. Библ. 23 назв.

47949. Автоматизация процессов производства на кинопленочных фабриках. Касэ, Chem. Engng, Кэмираку эндзиниярингу, 1957, 2, № 1, 26—29 (японск.)

47950. Негативная эмульсия для прямого процесса получения позитивного изображения. Сасаи, Камэра, 1955, 49, № 5, 162—163 (японск.)

47951. Исследование процесса изготовления стабильных галоидосеребряных эмульсий для фотографических слоев. Охаси, Нодзаки, Кикути, Сэйсан кэнкю, 1957, 9, № 5, 2—5 (японск.)

47952. О зернистости серебряного изображения в фотографическом слое. Кубота, Тамура, Сэйсан кэнкю, 1957, 9, № 1, 29—30 (японск.)

47953. Проявление и зернистость изображения. Кюизинье (Problèmes de développement: le grain. Cuisinier A. H.), Photo-cinéma, 1958, 38, № 675, 14—15, 24 (франц.)

Приведены сведения о факторах, определяющих зернистость проявленного изображения,— зернистости эмульсии, экспозиции, составе проявителя (П), продолжительности проявления, условиях промывки и сушки. Рассматриваются П «полумелкозернистые», рекомендуемые для изготовления позитивов при небольшом увеличении, и настоящие мелкозернистые — при больших увеличениях. Указаны два рецепта П: 1) вода 1 *л*, метол 10 *г*, Na_2SO_3 100 *г*, $K_2S_2O_5$ 12 *г* (pH ~6,5, продолжительность проявления 15 мин. при 20°); 2) вода 1 *л*, Na_2SO_3 100 *г*, гидрохинон 4 *г*, бура 2 *г*, фенидон 0,2 *г*, борная к-та 4 *г*, KBr 1 *г* (продолжительность проявления 7—12 мин. при 20°). 1-й П требует увеличения экспозиции, 2-й П допускает ее уменьшение. Даны общие указания по проявлению и достижению наилучших результатов уменьшения зернистости. Для эмульсий средней чувствительности рекомендован П: метол 3 *г*, Na_2SO_3 4,5 *г* Na_2CO_3 25 *г*, 10%-й р-р KBr 5 *мл*, вода до 1 *л*. Перед проявлением р-р разбавляют в отношении 1 : 1, средняя продолжительность проявления 15 мин. при 20°. Для получения мелкозернистых изображений мелкозернистые пленки проявляют в слабощел. П до низкого значения γ, ограничивают время промывки и сушки и прибавляют к последней порции промывной воды смачивающее в-во в кол-ве 5 *мл/л*. К. Мархилевич

47954 П. Способ дубления желатины. Аллен, Лаксо (Verfahren zur Härtung von Gelatine. Allen Charles Francis, Laakso Thomas Toivo Matthew) [Eastman Kodak Co.]. Пат. ФРГ 935706, 24.11.55

Для дубления желатины (I) при изготовлении фотографич. материалов введением дубящего в-ва (ДВ) в водн. р-р I предлагается применять диэфиры метансульфокислоты общей ф-лы $X{-}(CH_2{-}SO_3CH_3)_2$, где X означает группу $O(C_2H_4{-})_2$ (или 1, 2, 3 или 4 CH_2-группы). Предлагаемые ДВ оказывают более значительное дубящее действие, чем обычные ДВ I, и не влияют на фотографич. свойства светочувствительных слоев, которые для дубления следует выдерживать при повышенной т-ре или длительное время. Кол-во вводимого ДВ можно изменять в широких пределах до 10% от веса I. Оптимальное кол-во дубителя составляет около 0,25 ч. на 15,5 ч. I. Для получения ДВ соответствующий гликоль растворяют в безводн. пиридине, куда вводят при т-ре 5—15° постепенно, при перемешивании метансульфохлорид. По окончании р-ции массу выливают на лед, промывают, сушат и очищают кристаллизацией. Таким образом, из этиленгликоля получают 1,2-ди-(метансульфоокси)-этан, т. пл. 45—47°; из триметиленгликоля — 1,3-ди-(метансульфоокси)-пропан, т. пл. 41—42°; из пентадиола — 1,5-ди-(метансульфоокси)-пентан, т. пл. 35—36°; из диэтиленгликоля — β, β-ди-(метансульфоокси)-диэтиловый эфир, т. пл. 57—58° и из гексаметиленгликоля — 1,6-ди-(метансульфоокси)-гексан, т. пл. 57—58°. При применении этих ДВ в оптимальных конц-иях т-ра плавления фотографич. слоев повышается до 100°. Степень задубливания может регулироваться изменением т-ры и относительной влажности в процессе созревания эмульсии при хранении. К. Мерц

47955 П. Сенсибилизирующие красители с N-карбамилметильными группами. Брукер, Хеселтайн (Optical sensitizing dyes containing a N-carbamylmethyl group. Brooker Leslie G. S., Heseltine Donald W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2776280, 01.01.57

Для оптич. сенсибилизации фотографич. эмульсий применяют красители (К), содержащие N-карбамилметильные группы, ф-лы $R^4(R^3)N{-}COCH_2{-}(Z)N{-}$

$(-CH=CH)_{n-1}-C=CH(-C(R^2)=CH)_{d-1}-(Z')C(=CH-CH)_{q-1}=N(R^1)-$ (I), где R^1 — алкил с 1—7 атомами C; R^2, R^3, R^4 — H или низший алкил; X — кислотный остаток; *d*, *n*, *q* = 1 или 2; Z, Z′ — группы атомов (одинаковые или различные), замыкающие 5- или 6-членный гетероцикл. Несимметричные и симметричные цианины и карбоцианины, симметричные ди-, три- и тетракарбоцианиновые К ф-лы I получают обычной конденсацией четвертичных солей гетероциклич. оснований $R^4(R^3)N-COCH_2(Cl)N(Z)(=CH-CH)_{n-1}=C-CH_3$ (II) соответственно с четвертичными солями 2-метилзамещ. гетероциклич. оснований, 2-β-ацетанилиновинильных производных гетероциклич. оснований, ортоэфирами карбоновых к-т, солями дианилов малонового или глутаконового альдегидов и дитетрагидрохинолидом гептадиендиаля (1,7). Конденсацией II с кетометиленовыми соединениями получены мероцианиновые К. II получают конденсацией 2-метилзамещенных гетероциклич. оснований с диалкилзамещ. амидами монохлоруксусной к-ты. Пример. 74,5 *г* 2-метилбензтиазола, 74,5 *г* диэтиламида монохлоруксусной к-ты и 0,1 *г* NaJ нагревают на паровой бане 10 дней. Реакционную смесь охлаждают и размешивают с 500 *мл* эфира. Эфир декантируют, остаток промывают эфиром. Смолистую соль обрабатывают 100 *мл* ацетона, охлаждают, отфильтровывают и высушивают. Получают 24,2 *г* хлордиэтилкарбамилметилата 2-метилбензтиазола, т. пл. 231—232° (с разл.). Йоддиэтилкарбамилметилат получают прибавлением NaJ к водн. р-ру хлорида. Получены следующие I (даны названия I и т-ра плавления): хлордиэтилкарбамилметилат лепидина, 212—213° (с разл.); 3′-диэтилкарбамилметил-3-этилоксатиакарбоцианинперхлорат, 151—153°, из метилового спирта (МС); 3,3′-ди-(диэтилкарбамилметил)-9-метилтиакарбоцианинйодид, 262—263° с разл. (из МС); 3,3′-ди-(диэтилкарбамилметил)-9-этилтиакарбоцианинйодид, т. пл. 257—258° с разл. (из МС); 3-диэтилкарбамилметил- 1′- этилтиа- 2′- цианинперхлорат, 226—227° с разл. (из МС); 5-[(3′-диэтилкарбамилметил-2(3H)-бензтиазолилиден) -изопропилиден]-3-этил-2-*тио*-2,4-оксазолидиндион, 242—243° с разл. (из CH_3COOH); 1,1′-ди-(диэтилкарбамилметил)-4,4′-карбоцианинбромид, 270—271° с разл. (из МС); 1,1′-ди-(диэтилкарбамилметил)-10-метил-4,4′-карбоцианинйодид, 195—196° с разл. (из МС); 1′-диэтилкарбамилметил-3-этилтиа-4′-карбоцианинйодид, 253—254° с разл. (из МС); 1,1′-ди-(диэтилкарбамилметил)-4,4′-трикарбоцианинбромид, 200—201° с разл. (из МС); 3-карбамилметил-1′-этилтиа-2′-цианинйодид, 281—282° с разл. (из МС); 3,3′-дикарбамилметилтиакарбоцианинйодид, 272—273° с разл. (из МС); 3′-карбамилметил-3-этилоксатиакарбоцианинйодид, 259—260° с разл. (из МС); 1,1′-дикарбамилметил-4,4′-карбоцианинйодид, 274—275° с разл. (из крезола); 1′-карбамилметил-3-этилокса-4′-карбоцианинйодид, 277—278° с разл. (из МС); 1′-карбамилметил-3-этилтиа-4′-карбоцианинйодид, т. пл. 293—294° с разл. (из МС). Приведена методика сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий описанными К. В. Жиряков

47956 П. Способ сенсибилизации фотографических галоидосеребряных эмульсий. Рintелен, Риcтер (Verfahren zur Sensibilisierung von photographischen Halogensilberemulsionen. Rintelen Harald von, Riester Oskar) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 1008115, 17.10.57

Фотографические эмульсии сенсибилизируют полиметиновыми красителями (I), содержащими 4-меркаптопиримидиновое кольцо. I получают конденсацией четвертичных солей 4,6-ди-(метилмеркапто)-пиримидинов (II) с четвертичными солями гетероциклич. оснований, содержащих CH_3- или CH_2-группу в положении 2, или с кетометиленовыми соединениями в спирте или C_5H_5N с $(C_2H_5)_3N$. II получают насыщением H_2S р-ра 34 *г* 4,6-ди-хлорпиримидина в 35 *г* KOH и 500 *мл* абс. C_2H_5OH и кипячением в течение 2 час. После охлаждения выделяют димеркаптопиримидин (III), выход 30 *г*; 14,4 *г* III растворяют в 100 *мл* разб. NaOH и при охлаждении прибавляют по каплям 19 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, выход II 14 *г*, т. пл. 119° (из CH_3OH). Приведены полученные I, их точки плавления, а также положения максимума и границы сенсибилизации (в *м*μ): 3-этил-5-(1′-метил-4′-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)-оксазолидинтион(2)он(4), 200° (из CH_3OH), 462, 505; 3-этил-5-(1′-этил-4′-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)-роданин (IV), 171° (из CH_3COCH_3), 477, 540; 3-этил-5-(1′-метил-4′-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)- α-метилэтилиден)- роданин из 3-этил-5-изопропилиденроданина, 236° (разл., из CH_3OH), 605, 655; 1-метил-4-метилмеркапто-3′-этилпиримидо-(6)-тиацианинйодид, 295° (разл., из CH_3OH), 475, 520; 1,3-ди-метил-4-метилмеркапто-6′,7′-бензопиримидо-(6)-тиацианинйодид, 277° (разл., из CH_3OH и $CHCl_3$), 488, 540; 1,1′-диметил-4-метилмеркаптопиримидо-(6)-хино-(4′)-цианинйодид, 283° (разл., из C_2H_5OH и $CHCl_3$), 545, 580; 3-этил-5-(1′,2′-диметил-4′-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)- оксазолидинтион-(2)-он (4), 208° (из CH_3OH), 452, 505; 3,3′-диэтил-5-(1′-этил-4″-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6″) -4-кетотиазолинотиацианин-*n*-толуолсульфонат из IV нагреванием с $(CH_3)_2SO_4$; четвертичную соль растворяют в спирте, прибавляют этил-*n*-толуолсульфонат 2-метилбензтиазола и $(C_2H_5)_2N$, 298° (из C_2H_5OH), 545, 600; 1,1′, 2′-триметил-4, 6, 4′-триметилмеркапто-пиримидо(2, 6′)цианинперхлорат из метилметилсульфата 2-метил-4,6-ди-(метилмеркапто)-пиримидина в спирте с $(C_2H_5)_3N$, 285° (из CH_3OH), 465, 535; 3-этил-5-(1′,2′-диметил-4′- метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)- роданин, 185° (из CH_3OH), 485, 546; 3-этил-5-(1′,2′-диметил-4′-β-карбоксиэтилмеркаптодигидропиримидилиден-(6′)-оксазолидинтион(2)он(4), 211° (из CH_3OH), 452, 506; 3-этил-5-(1′, 2′-диметил-4′-β-карбоксиэтилмеркаптодигидропиримидилиден-6′)-роданин, 205° (из CH_3OH), 592, 550; 3-этил-5-(1′,2′-диметил-4′-бензилмеркаптопиримидилиден-6′)-роданин, т. пл. 174° (из CH_3COCH_3), 490, 560; 1-фенил-3-метил-4-(1′,2′-диметил-4′-метилмеркаптодигидропиримидилиден-6′-α-метилэтилиден)-пиразолон (5), 240° (из CH_3OH), 525, 585. Н. Широкова

47957 П. Способ лакировки фотографических изображений. Фермацин, Вагнер-Масс (Verfahren zur Lackierung photographischer Bildschichten. Fermazin Walter, Wagner-Maass Walter) [Walter Ott]. Пат. ФРГ 922567, 20.01.55

Для защиты от возникновения или для устранения повреждений поверхности на увлажненный водой фотографич. слой обычным способом наносят лаковый слой (ЛС), изготовляемый с применением смеси этил- и нитроцеллюлозы. На получаемых ЛС, в отличие от ранее известных, не остается следов от захватов пальцами, и ЛС хорошо держатся на фотографич. слое. Набухаемость этилцеллюлозы в воде способствует хорошему скреплению ЛС и фотографич. слоя, если последний предварительно смочен водой. Наличие в составе лака нитроцеллюлозы обеспечивает прочность ЛС. Поверхность получаемого ЛС исключительно хорошо противостоит механич. воздействиям. Содержание этилцеллюлозы не должно превосходить 50% от кол-ва нитроцеллюлозы. Получаемая лакированная пленка очень эластична и даже при т-ре —30° требует применения лишь малых кол-в (5—15%) пластификаторов, в качестве которых особенно пригодны дифенилмоно-*о*-ксенилфосфат и монофенил-*ди*-*о*-ксенилфосфат, повышающие эластичность и не снижающие прочности ЛС. Можно применять также дифенилфта-

лат. В качестве р-рителей рекомендуется ацетон, особенно в смеси со спиртами этиловым, амиловым, бутиловым, диацетоналкоголем или с эфирами — амилацетатом, бутилацетатом, этиловым эфиром α-оксипропионовой к-ты). Кол-во вводимого спирта или эфира достигает 75% от кол-ва ацетона и зависит от вязкости и степени этерификации применяемого производного целлюлозы, а также от желаемой скорости сушки ЛС и содержания влаги в фотографич. слое.

К. Мертц

47958 П. Способ и устройство для чистки фотографических пленок. Хаусдорф (Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von photographischen Filmbändern u. dgl. Hausdorf Erich). Пат. ФРГ 964830, 29.05.57

Способы чистки фотографич. пленок имеют существенные недостатки: применение CCl_4 требует последующей сушки пленки; радиоактивные препараты, напр., полония, применяемые для удаления пыли, не устраняют отпечатков пальцев и других дефектов; кроме того, требуется соблюдение мер предосторожности и значительная затрата времени. В предлагаемом способе чистки пленок, в частности кинофильмов, пленку по ведущим роликам пропускают через спец. устройство, в котором она обрабатывается двумя легко вращающимися валиками, на поверхность которых нанесен слой из кремнийорганич. соединения — силикона (I). Вследствие очень хороших очищающих свойств I скорость перемотки пленки составляет 30—120 *м* в 1 мин. При движении пленки без трения между ее поверхностями и поверхностью очистительной массы повреждение поверхности пленки исключено. Очистка происходит не вследствие трения, а в результате изменения формы слоя I при прохождении пленки вследствие очень легкой деформируемости I.

К. Мархилевич

47959 П. Получение орнаментных клише фотографическим путем (Photographically produced intaglio printing surfaces) [Gravure Enterprises, Inc.]. Англ. пат. 706688, 7.04.54

Патентуется фотографич. способ получения автотипных клише, в котором для устранения явления муара применяют скрещенные растры (Р) для цветоделенных изображений с различным наклоном линий (0, 30, 45 и 60°). В глубоких тенях линии граней сливающихся элементов поверхности клише идут под углом 28,6°. Для изготовления клише светочувствительный слой экспонируют через тонкий скрещенный Р (12 линий на 1 *мм*). На слой с полученным скрытым изображением печатают краской изображение с полутонового клише. Слой повторно экспонируют через красочный отпечаток, который удаляют растворением в бензоле. Затем слой проявляют и фиксируют. С негатива печатают изображение, с которого на ткани получают рельеф для травления, накладываемый на поверхность металлич. цилиндра или пластины. Печатное клише получают травлением в обычном травящем р-ре.

Л. Крупенин

47960 П. Способ окрашивания фотографических изображений и фотомеханических репродукций. Пьяцца (Verfahren zum Kolorieren von Lichtbildern und ihren photomechanischen Reproductionen. Piazza José Luis Mariani). Пат. ФРГ 928622, 6.06.55

Тона изображения от белого до черного получают различной степенью шероховатости поверхности носителя, на основе чего могут быть изготовлены цветные изображения, окрашиваемые красками. Отпечаток на бромосеребряной бумаге увлажняют и помещают на стекло. Смесь желатины и пемзы (1 : 10) размешивают теплой водой до густой массы, тонким слоем которой покрывают поверхность отпечатка. После сушки помещают отпечаток в р-р $K_2Cr_2O_7$, $K_3Fe(CN)_6$ и KBr при конц-ии каждого в-ва, равной 1%. После отбеливания серебряного изображения отпечаток промывают и помещают в горячую воду. Желатино-пемзовая смесь удаляется в тех местах, где Ag отсутствует, т. е. в белых местах изображения. После вторичной сушки получают лист с изображением в виде пористого слоя с толщиной в зависимости от кол-ва Ag. Изображение окрашивают масляными или жирными красками, при этом краска не впитывается и не проникает в пористую массу, но задерживается неровностями поверхности. Для получения пористого слоя на поверхности фотографич. изображения можно, кроме пемзы, применять стеклянный и гипсовый порошок, картофельный крахмал и другие хим. инертные в-ва.

К. Мархилевич

47961 П. Усиливающие металлические экраны для фотографических съемок при помощи рентгеновых и γ-лучей. Носбюш (Metallverstärkungsfolien für photographische Aufnahmen mit Röntgen- und Gammastrahlen. Nosbüsch Wilhelm). Пат. ФРГ 935707, 24.11.55

При испытаниях материалов съемкой в рентгеновых и γ-лучах применяют усиливающие металлич., преимущественно свинцовые, экраны (МЭ), поверхность которых покрыта слоем органич. красителя, не содержащего связующего вещества. МЭ имеют то преимущество, что слой органич. красителя не препятствует усиливающему действию МЭ, если нанесен без связующего в-ва и не превышает определенной толщины, и хорошо защищает поверхность МЭ от окисления. Для покрытия МЭ применяют нерастворимый в воде, но растворимый в спирте или другом р-рителе краситель, образующий на поверхности МЭ равномерный слой. Конц-ию красителя выбирают такую, чтобы после испарения р-рителя оставался хорошо держащийся на металле и пестирающийся слой красителя, не препятствующий прохождению электронов и достаточный для предотвращения окисления поверхности металла. Так как поверхность металлич. листов окисляется очень быстро, их следует окрашивать тотчас после вальцовки, когда поверхность еще выглядит блестящей.

К. Мертц

47962 П. Способ регулирования плотности фотографических светофильтров. Крунщё (Verfahren und Vorrichtung zur Abpassung der Farbtiefe bei photographischen Farbfiltern. Cronsioe David Samuel). Пат. ФРГ 936843, 22.10.55

Для регулирования плотности фотографич. светофильтров применяют пару одинаковых прозрачных окрашенных оптич. клиньев с непрерывно возрастающей или убывающей плотностью, расположенных в двух параллельных плоскостях вершинами навстречу один другому и могущих передвигаться в этих плоскостях. Для этого способа предлагается приспособление для передвижения клиньев, при помощи которого осуществляется регулирование величины плотности клиновых светофильтров в месте их перекрытия у отверстия оптич. прибора. Описан вариант устройства с тремя парами клиньев, окрашенных в три основных или дополнительных к основным цвета, для точного регулирования цветовой т-ры освещения в цветной фотографии и кинематографии.

К. Мертц

См. также: Фотохимия солей серебра 46056, 46057, 45757. Скрытое изображение 45792, 46051, 46053—46055. Фотогр. эмульсии 46061. Проявление 46058, 46060. Фотогр. красители 46592, 46979, 47734. Ксерография 45782, 45803. Научная фотография, общ. вопр. 46050

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

47963 П. **Способ фабрикации бездымного глобулярного пороха.** О'Нилл, Кокс (Procédé pour la fabrication de grains globulaires de poudre sans fumée. O'Neill John J., Cox Gilbert R.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Швейц. пат. 322255, 31.07.57

Обрабатывают нитроцеллюлозу этилацетатом из расчета 1 : 3 и прибавляют нужное кол-во дифениламина. Полученную массу выпрессовывают через матрицу с отверстием диам. 1,4 *мм* и разрезают полученные нити на куски длиной, равной диаметру. Эту операцию проводят при помешивании в водн. среде, содержащей 5—6% этилацетата и какой-либо защитный коллоид, напр. 4,75% животного клея, при 68—70°. Через 4 часа нагревают р-р до 99° и оставляют его при этой т-ре до удаления р-рителя и отвердения пороховых глобул. В результате получают порох, 90% которого состоит из зерен диам. 0,875—1,125 *мм*. М. Фишбейн

47964 П. **Изготовление сплавов для получения порохов.** Ахиллес (Verfahren zur Herstellung von Schmelzen für die Erzeugung von Treibmitteln. Achilles Franz) [Wolff & Co. K. G. auf Aktien]. Пат. ФРГ 1000273, 13.06.57

320 *кг* тринитротолуола расплавляют в снабженном паровой рубашкой котле при 80°, прибавляют 260 *кг* нитроцеллюлозы (N = 12,1%), тщательно смешивают с водн. эмульсией 180 *кг* дигликольдинитрата и полученную массу отжимают на центрифуге от избытка воды до конечного содержания в ней влаги, примерно равного 22%, после чего вся масса медленно при сильном перемешивании вносится в расплавленный тринитротолуол. Из полученной массы изготовляют порох по способу, указанному в пат. ФРГ 963674 (РЖХим, 1958, 26362). М. Фишбейн

47965 П. **Усовершенствованный разрывной патрон.** Элингер (Perfectionnement aux cartouches de mine. Ehlinger Marcel) [Soc. des Explosifs Titanite]. Франц. пат. 1129156, 16.01.57

Приведено устройство и способ изготовления. Приложены соответствующие схемы. М. Фишбейн

47966 П. **Пирофорные составы.** Уэйнер (Pyrophoric composition. Wainer Eugene) [Horizons Inc.]. Пат. США 2775514, 25.12.56

Пирофорные составы, предназначенные для снаряжения ракет и зажигательных бомб, стойкие к хранению в условиях влажности и нагревания, получают смешением или спеканием мелкоизмельченных мелкокристаллич порошков главным образом Ti, Zr, Al с добавкой Sn, S, Se и Te. Приведено 15 составов, проходящих через сито 325 меш и запрессованных в трубку длиной 254 *мм* и внутренним диам. 6,35 *мм* с указанием времени их горения. М. Фишбейн

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов*, *М. О. Хайкин*

47967. **Современное состояние знаний о лигнине и их значение для вопроса о генезисе каменного угля.** Фукс (L'état actuel de nos connaissances de la lignine et l'importance de celle-ci pour la genese de la houille. Fuchs W.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 841—842 (франц.)

47968. **Исследования по химии процесса эволюции гуминов (Генезис и метаморфизм углей).** Жилле (Nouvelle contribution à la connaissance chimique de l'évolution des humines (Diagénèse et métamorphisme des houilles. Gillet A.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 852—856 (франц.)

Методом треугольных диаграмм исследован состав углей Саксонии и высказаны соображения о механизме их образования. А. Тяжелова

47969. **Смачиваемость угля.** Татикава, Тэдзима (Tachikawa Shoichiro, Tejima Seiichi), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 354, 570—576 (японск., рез. англ.)

Для изучения зависимости между смачиваемостью угля и степенью его углефикации измеряли понижение поверхностной энергии (ΔF) угля при смачивании в системе уголь — вода и уголь — вода — бензол. Опыты проводили в сосуде Бартеля с применением давл. до 150 *кг/см²* на различных углях со степенью измельчения до 200 меш. Определяли краевой угол Θ и по ур-нию $\Delta F = \sigma(1 + \cos\Theta)$, где σ — поверхностное натяжение жидкости, вычисляли ΔF. Найдено, что смачиваемость угля водой падала с увеличением H/C и возрастала с увеличением O/C. Н. Лапидес

47970. **Перспективы использования бурых углей.** Майхилл (Brown coal — its place in the future. Myhill A. R.), Gas. J., 1958, 293, № 4933, 226—228 (англ.)

Краткий обзор существующих представлений о процессах образования и изменения ископаемых топлив, в частности, бурых углей. Рассмотрены ресурсы ископаемых углей Австралии. Дано описание процессов переработки бурых углей (Лурги, Фишера — Тропша), их химизма и возможности применения к австралийским углям. А. Шахов

47971. **Комплексы в угле.** Схёйер (Complexes dans la houille. Schuyer J.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 847—849 (франц.)

Обсуждается вопрос о зависимости физ. и хим. свойств угля от величины плоских ароматич. структурных единиц «ламеллей». С. Гордон

47972. **Структурный анализ английских углей и величина инкремента рефракции.** Лестер (A statistical structural analysis of some British coals and the significance of the refractometric increment. Leicester James), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 3, 96—101 (англ.)

Приведены значения величин H/C, O/C, N/C, плотности, коэф. рефракции и R/C для 10 образцов английских углей с содержанием C 81,1—94,6%. Вычислена доля ароматич. C. Отмечено расхождение с данными Ван-Кревелена у низкосортных углей. Н. Гаврилов

47973. **Пластическая деформация угля при обыкновенной температуре.** Филлипс (La deformation plastique du charbon a temperature ambiante. Phillips J. W.), Ann. mines. Belgique, 1955, № 5, 862 (франц.)

Краткий обзор работ, показывающих, что уголь при давлении порядка 2000 *кг/см²* может проявлять текучесть уже при обыкновенной т-ре. Н. Гаврилов

47974. **Битумы бурого угля как природные смолисто-восковые вещества.** Карабон, Бартецкий (Bituminy węgla brunatnego jako naturalne substancje woskowo-żywiczne. Karabon Bohdan, Bartecki Adam. Katedra Technologii Węgla Politechniki Wrocławskiej), Wiad. chem., 1955, 9, № 2, 65—84 (польск.)

Приводится классификация природных восков и смол. Рассматриваются свойства, хим. состав и методы получения сырого горного воска. Дается характеристика горного воска, освобожденного от смолы, приводятся способы его очистки и свойства очищ. продукта. Даются состав, свойства, а также методы выделения смол из сырого горного воска. Приводятся области применения восков и смол из бурого угля. Библ. 66 назв. A. Wielopolski

47975. Реакция йода с углем. Рой (On the reaction of iodine with coal. Roy M. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 6, B274 (англ.)

Изучено йодирование ассамских углей (Индия) с помощью р-ра йода, а также р-ров Вийса и Гюбля. Поглощение йода зависело от природы р-ра, времени воздействия, природы и размера частиц угля.

Н. Гаврилов

47976. Определение газов, в загазованных углях. Шула, Прохазка (Stanovení fysikálně vázaných plynů v uhlí. Sula Bohumil, Procházka Vladimir), Sbírka prací výzkumn. úst., 1957, **A8**, № 17-26, 47—59 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Для определения физически связанных с углем газов применен видоизмененный метод Петерса и Варнеке; основное его отличие состоит в применении шаровой мельницы с наклоненной осью. Образец свежего угля в запаянной стеклянной колбе помещают в шаровую мельницу; после вакуумирования мельницу приводят в действие. Осколки стекла значительно улучшают размол, и через 4 часа уголь представляет собой очень мелкий порошок с размером зерна $< 0{,}001$ *мм*. Выделившиеся газы удаляют вакуум-насосом и после измерения объема анализируют. Этим методом исследовали 13 образцов бурых и каменных углей Чехословакии. Метод оказался пригодным для систематич. определения содержания газа в загазованных пластах угля, что позволит своевременно принимать меры по их дегазации.

М. Пасманик

47977. Продукты умеренного окисления каменного угля. Уорд (Les produits de l'oxydation moderée de la houille. Ward Stacey G.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 851—852 (франц.)

Продукты умеренного окисления каменного угля — гуминовые к-ты — подвергались дальнейшему окислению перманганатом в щел. р-ре, причем были получены нелетучие, слабоокрашенные и некристаллизующиеся органич. к-ты, смешанные с большим кол-вом неорганич. в-в; эти к-ты экстрагировали эфиром, ацетоном и этанолом. Приведены ф-лы к-т и описаны физ. свойства полученных в результате экстрагирования различными р-рителями продуктов.

М. Липец

47978. Окисление и изменяемость фан-ягнобских углей при штабельном хранении. Фейгельман Х. Е., Певзнер З. И., Изв. Отд. естеств. наук АН ТаджССР, 1956, № 16, 39—59 (рез. тадж.)

Коксуемость углей по мере увеличения срока хранения понижалась. Хим. свойства изменялись до 3 месяцев, после чего ухудшения качеств. показателей не наблюдалось. Без опасения самовозгорания угли могут храниться не менее года.

И. Марьясин

47979. К вопросу длительного хранения углей. Петров В. А., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, № 9, 109—114

Опыт хранения углей Кузнецкого бассейна марки СС показал, что закладка углей на ледяном или замороженном основании обеспечивает сохранение их качества более одногодичного срока. При закладке штабелей в летний период необходимо создать плотный слой на поверхности путем уплотнения укаткой, в особенности после дождей. Следует не допускать первоначального повышения т-ры. При повышении т-ры до сверхкритической (60°) удается добиться снижения ее путем утрамбовки штабеля грейфером подъемного крана. Эффективно уплотнение с помощью вибраторов. Саморазогреванию способствует наличие инородных тел.

Н. Гаврилов

47980. Новый углеперерабатывающий комбинат в ГДР. Кюн (Schwarze Pumpe-mit modernster Technik mehr Edelbrennstoffe. Kühn W.), Wiss. und Fortschr., 1957, 7, № 3, 65—69 (нем.)

Описана технологич. схема сооружаемого в ГДР комбината по переработке бурых углей. Уголь подвергается обогащению, сушке и брикетированию, брикеты — коксованию; часть угля используется для получения пара высокого давления, который идет на брикетную ф-ку и на произ-во электроэнергии; непригодный для брикетирования уголь газифицируется под давлением парокислородным дутьем. Комбинат будет вырабатывать в год: кокса $2{,}5 \times 10^6$ *т*, смолы и масел $0{,}6 \times 10^6$ *т*, газа для дальней транспортировки (теплотворностью 4000 *ккал*/$м^3$) 3330×10^6 $м^3$, электроэнергии 380×10^6 *квтч*.

В. Кельцев

47981. Промышленные процессы обогащения и обезвоживания лигнитов. Попович (Procedimenti industriali per il lavaggio e la essiccazione delle ligniti. Popovic Boza), Gas (Ital.), 1956, **6**, № 7—8, 229—231 (итал.)

В Югославии имеются большие запасы лигнита (Л), который содержит 50% влаги и ~20% золы. В бассейне Колубара (запасы 2 млрд. *т*) производится обогащение в мойках Л класса 20—100 *мм*. Мелочь и промпродукт поступают на электростанцию, а мытый Л на обезвоживание по методу Флейснера. Производительность ф-ки 800 тыс. *т* обезвоженного Л в год с содержанием 18% влаги и 13% золы; его теплотворность 4500 *ккал/кг*. Л применяется в качестве отощающей присадки к югославскому коксующемуся углю, который обладает низкой т-рой размягчения, сильно вспучивается и дает слабый кокс, содержащий 5—6% серы. Обогатительная ф-ка в Лукавице дает 450 тыс. *т* сухого Л в год.

Н. Богданов

47982. О влиянии свойств бурых углей на прочность полукоксовых брикетов. Рамлер, Хейде (Über den Einfluß der Eigenschaften der Schwelkohle auf die Ofenstandfe stigkeit der Schwelbriketts. Rammler Erich, Heide Karl), Freiberger Forschungsh., 1957, **A73**, 80—117 (нем.)

В лабор. условиях (в графитовом тигле) и в опытной реторте с внутренним обогревом проведены опыты полукоксования брикетов из бурых углей, применяемых на 7 полукоксовых з-дах ГДР. Брикеты изготовлялись из углей с размером зерен 0—2 *мм* и 0—6 *мм*. Показано, что качество (механич. прочность) полукоксовых брикетов (ПБ) определяется преимущественно природными свойствами углей; мелкозернистые угли дают более прочные ПБ. Между содержанием летучих в-в, элементарным составом, теплотворностью органич. массы и выходами смолы из брикетов и прочностью ПБ ясно выраженной зависимости не обнаружено. Предложена классификация применяемых для полукоксования бурых углей, в основу которой приняты показатели ПБ: сохранение формы, прочность на раздавливание, отношение прочности ПБ к прочности исходного брикета, истираемость горячего ПБ, средняя величина зерна, барабанной пробы, а также сумма указанных показателей.

Н. Гаврилов

47983. Опыт коксования американских углей в Италии. Бюретлейн (La cokéfaction des charbons américains à la lumière de l'expérience italienne. Burstlein E.), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, **14**, № 10, 2035—2039 (франц.)

В ближайшие 10—20 лет потребность в дефицитных коксующихся углях в Европе, в частности во Франции, намечается покрывать ввозом американских углей (АУ). В 1956 г. АУ испробованы в Италии для замены рурских углей; однако качество полученного доменного и литейного кокса оказалось значительно хуже, снизилась производительность коксовых печей, повысился расход кокса в доменных печах, что объяснено применением несортированных АУ. Н. Гаврилов

47984. Предварительные полупромышленные опыты по удалению серы из угля в процессе коксования. Дрейкотт, Томпкинс (Preliminary pilot plant

tests of sulphur removal from Tangorin coal during carbonisation. Draycott A., Tompkins D. K.), Chem. Ind. and Engng, 1956, **7**, № 5, 45—49 (англ.)

Некоторые угли Австралии, обладающие коксующими свойствами, содержат до 6,5% S. Проведены исследования по удалению S из угля непосредственно в коксовых печах. Опыты показали, что содержание S в коксе может быть снижено с 4,7 до 1,59% при подаче в печь газа, полученного из тех же углей при периодич. добавке пара. Н. Лапидес

47985. **Механические аспекты процесса коксования.** Буайе (Les aspects mécaniques de la carbonisation. Boyer A. F.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 858 (франц.)

47986. **Взаимодействие смол с углями Кузнецкого бассейна. Филиппов Б. С., Горовой Г. П.,** Кокс и химия, 1957, № 8, 46—50

Опыты коксования кузнецких углей с добавкой пековой смолы показали увеличение спекаемости отощенных углей, особенно типа ТС и СС. Из подаваемой в шихту смолы 2/3 ч. возвращается в цикл конденсации, а 1/3 превращается в кокс, газ и бензол. Баланс смолы замыкается. Выход продуктов на сухой уголь (в %): кокса 90; коксового газа 7,95; бензола 0,8; аммиака 0,25; воды 1. Максимально возможный процент смолы в цикле определяется по ф-ле: $C_{\text{циркул}} = 3C$, где C — выход смолы в процентах от веса шихты. Опыты по растворению каменного угля при 300—390° в пековой и каменноугольной смолах, антраценовом масле и пековых дистиллятах показали возможность получения пека любой твердости для брикетной пром-сти, дорожного строительства и пр. М. Пасманик

47987. **Операции при обработке кокса на газовых заводах I. Майхилл** (Treatment and mechanical handling of coke at gas works. 1. Myhill A. R.), Mech. World and Engng Rec., 1957, **137**, № 3457, 367—371 (англ.)

Обзор методов и техники обработки кокса газовых з-дов на пути от выгрузки из реторт и до потребителя. Н. Гаврилов

47988. **Факторы графитизации коксов. Дюриф** (Facteurs de la graphitisation des cokes. Durif S.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 864—865 (франц.)

47989. **Оптическая анизотропия коксов применительно к механизму процесса коксования. Альперн** (L'anisotropie optique des cokes application au problème des melanges. Alpern B.), Ann. mines Belgique, 1955, № 5, 864 (франц.)

47990. **О коллоидо-химическом анализе каменноугольной смолы. Маллизон** (Beitrag zur kolloidchemischen Analyse des Steinkohlenteers. Mallison H.), Bitum, Teere, Asph. Peche und verw. Stoffe, 1955, **6**, № 1, 22, 23 (нем.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 1901

47991. **Основные направления переработки высокотемпературной каменноугольной смолы. I. Щепаник** (Podstawowe wytyczne przerobu smoły węglowej wysokotemperaturowej, I. Szczepanik R.), Przem. chem., 1955, **11**, № 10, 547—549 (польск.)

Приводятся основные сведения по переработке каменноугольной смолы, отмечаются экономич. значения этого вопроса, а также необходимость дополнительного облагораживания продуктов коксохимич. пром-сти. Библ. 9 назв. W. Malesiński

47992. **Каменноугольная смола и ее производные. Химические и физические свойства каменноугольной смолы. Гётч** (Steenkoolteer en haar derivaten. Chemie en fysica van de koolteer. Goettsch G.), Analyst (Nederl.), 1957, **12**, № 8, 167—174 (гол.)

Сообщаются основные данные по хим. составу и физ. свойствам каменноугольной смолы, продуктов ее перегонки и пека. Библ. 11 назв. Н. Богданов

47993. **Каменноугольная смола и ее производные. Гётч** (Steenkoolteer en haar derivaten. Goettsch G.), Analyst (Nederl.), 1957, **12**, № 7, 144—147 (гол.)

Описывается процесс получения каменноугольной смолы, рассматриваются отдельные его стадии, приводится состав смолы и обсуждаются основные факторы, влияющие на него. Н. Богданов

47994. **Усовершенствование процесса ректификации каменноугольной смолы путем применения высокотемпературных теплоносителей. Поташников М. М.,** Кокс и химия, 1957, № 8, 40—45

В качестве теплоносителя для переработки каменноугольной смолы предлагается нафталин, обладающий высокой термич. стойкостью, по своим тепловым качествам близкий к даутерму. Применение высокотемпературного теплоносителя позволит не только усовершенствовать процесс ректификации, но и заменить периодич. ректификационные агрегаты для переработки продуктов высокопроизводительными непрерывно действующими установками. М. Пасманик

47995. **Переработка смол на заводах Марино (Франция). Ле-Ру** (Le traitement du goudron aux usines de Marienau. Le Roux P.), Circ. inform. techn. Centre docum. sidér., 1957, **14**, № 7, 1451—1454 (франц.)

Заводы в Марино предназначены для переработки ежегодно 80 000 *т* высокотемпературной смолы из углей Лотарингского бассейна и 25 000 *т* низкотемпературной смолы из лотарингских и саарских углей. Вырабатываются: средние масла (с содержанием до 40% фенолов), поглотительные масла для извлечения нафталина и бензола, тяжелые масла и пеки. Имеются также установки для произ-ва нафталина, для переработки фенольных масел с выработкой 9000 *т* фенолов в год, для непрерывной ректификации с получением карболовой к-ты, *о*-крезола, *м*- и *п*-крезолов, ксиленолов. Н. Гаврилов

47996. **Гидрогенизационная очистка бензола под давлением. Выкоукал** (Tlaková hydrogenační rafinace benzolu. Vykoukal J.), Paliva, 1957, **37**, № 4, 120—126 (чешск.; рез. русск., нем.)

Даны результаты сравнительных испытаний различных методов очистки бензола с гидрогенизационной очисткой, в том числе опытов в полупроизводственном масштабе. Приведены данные по расходу материалов, выходу и качеству продуктов, а также параметры технологич. процесса. Отмечается, что в Чехословакии имеются предпосылки для внедрения метода в производственную практику. М. Пасманик

47997. **Определение содержания нафталина, механических примесей и смолистых веществ в промышленных водах коксохимических заводов. Файнгольд С. Г., Зеньковская С. И.,** Кокс и химия, 1957, № 8, 32—34

Рекомендован метод определения нафталина, представляющий сочетание методов фильтрования и пикратного. При определении механич. примесей рекомендовано раздельное фильтрование воды и бензольного экстракта. М. Пасманик

47998. **Силы сцепления твердого нафталина при температуре плавления. Бруни** (La coesicne della naftalina solida al punto di fusione. Bruni Giordano), Monit. tecn., 1957, **63**, № 2, 12—13 (итал.)

Химически чистый нафталин фирмы Мерк сильно спрессовывался и из полученной массы вырезались образцы в виде восьмерок для испытания на разрыв. Образцы нагревались в термостате до +80° и динамометром определялось разрывающее усилие; по замерам гипсовых отпечатков мест разрыва определялась площадь разрыва. Предельные напряжения сильно колебались, что объясняется наличем трещин или других дефектов в отдельных образцах. Для оценки силы

сцепления принята максимальная из полученных величин, равная 41,85 *кг/см²*. Н. Богданов

47999. О выделении и переработке смесей пиколиновых оснований каменноугольной смолы. Барц (Über die Trennung und Aufarbeitung des Picolinteer-basengemisches. Bartz J.), Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1954, 2, № 8, 395—397 (нем.)
См. РЖХим, 1955, 40153. А. В.

48000. О снижении температуры кристаллизации работающего каменноугольного поглотительного масла в процессе его регенерации. Финкель М. Я., Кокс и химия, 1957, № 8, 30—32

В бензольных отделениях потеря каменноугольным поглотительным маслом легкокипящих фракций изменяет фракционный состав оборотного масла и повышает т-ру кристаллизации его. Для поддержания необходимой низкой т-ры кристаллизации предложен метод регенерации масла путем вывода из него через регенератор фракции с началом кипения 270°. Это позволяет улавливать бензольные углеводороды из коксового газа при более низких т-рах, чем сейчас и повышает эффективность работы бензольных отделений. М. Пасманик

48001. Регенерация скрубберного масла. Дзифуку, Хосои, Ито (Jifuku Shigeto, Hosoi Teruhiko, Ito Hoshiro), Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 9, 2—5 (японск.)

Описана непрерывная регенерация скрубберного масла для извлечения C_6H_6, осуществляемая путем экстрагирования паром смолы из части отводимого потока скрубберного масла. Возвращаемое в работу скрубберное масло сохраняет свою вязкость. При этом расход его значительно снижается. М. Пасманик

48002. О термическом разложении среднетемпературного каменноугольного пека. Чистяков А. Н., Ж. прикл. химии, 1958, 31, № 1, 140—142

При исследовании термич. разложения пека нагреванием его со скоростью 3° в 1 мин. при т-рах от 500 до 900° найдено, что выходы смолы повышались соответственно с 6,7 до 30,0%, газа от 1,2 до 5,6 вес.%. Наиболее интенсивное выделение смолы наблюдалось при 700—800°, причем смола становится более тяжелой. Кол-во H_2 в газе возрастает с 67 до 85%, кол-во CH_4 уменьшается с 27,2 до 10,3%; наибольшее изменение содержания CO, CO_2 и CH_4 происходит при 400—700°. Содержание S в коксе с повышением т-ры уменьшается за счет перехода части S-соединений в смолу. А. Вавилова

48003. Подготовка пека для производства пекового кокса. Степаненко М. А., Матусяк Н. И., Кокс и химия, 1956, № 4, 55—58

При получении высокотемпературного пека для электродов наибольший выход 87—94% дает обработка среднетемпературного пека воздухом. Найдена зависимость между основными технологич. параметрами: кол-вом воздуха, подаваемого на 1 *т* пека, т-рой массы и временем контакта пека с воздухом. Установлены оптимальные режимы работы на периодически действующих установках и по непрерывной схеме. Для промышленных условий оптимальная т-ра 360—370°, расход воздуха 70—90 *м³/т*. Н. Гаврилов

48004. Регулирование теплового режима коксовых печей. Вирозуб И. В., Волошин А. И., Казмина В. В., Шерман М. Я., Кокс и химия, 1958, № 1, 17—24

Предложена схема автоматич. регулирования теплового режима коксовых печей, обеспечивающая неизменность подачи тепла на обогрев и постоянство коэф. избытка воздуха, совпадающее при постоянной т-ре воздуха в туннеле с постоянством разрежения вверху газовых регенераторов на восходящем потоке. Регулирование подачи воздуха осуществляют двумя способами: по постоянству содержания O_2 в продуктах горения из боровов и по постоянству разрежения в верхней части регенераторов на восходящем потоке. Испытаниями, проведенными по 1-му способу, установлено, что колебания т-р в отопительных каналах ниже допустимых значений; при этом разрежение вверху регенераторов и коэф. избытка воздуха колеблются незначительно. Приведены описание и схема автоматич. регулирования; кратко описаны также методы регулирования тепловых режимов, разработанные на некоторых коксохимич. з-дах. А. Вавилова

48005. Регулирование обогрева коксовых печей системы ПК-45 на доменном газе нижними регистрами при полностью открытых верхних регистрах. Переcаденко И. Н., Иванов Н. П., Кокс и химия, 1958, № 1, 39—42

Для улучшения обогрева коксовых печей ПК-45 и ПК-47, эксплуатируемых длительное время, необходимо в первую очередь их отрегулировать нижними регистрами при полном раскрытии верхних. Такой метод регулирования позволяет снизить сопротивление отопительной системы, увеличить запас тяги, улучшить качество кокса (равномерность и крупность) и повысить производительность печей. А. Вавилова

48006. Полукоксование пыли тощих углей в узких печах. Имамура, Имаи, Номура (Imamura Yoshio, Imai Kenji, Nomura Seiichi), Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 355, 635—639 (японск.; рез. англ.)

Для агломерации угольной пыли, являющейся отходом обогатительных ф-к, она нагревалась в печи с электрообогревом, шириной 170 *мм* и емк. 20 *кг*. Обработке подвергали шихты различного состава, причем наилучший результат получен при полукоксовании шихты, состоящей из 20—40% угольной пыли ф-ки Сенсеки и 60—80% ф-ки Микки (Япония). Процесс продолжался 8 час. при т-ре стенок печи 650°. Полученный полукокс можно использовать для газификации, а также в качестве бытового топлива. Н. Лапидес

48007. Анализ и полукоксование корейских углей. Эм Тхе Дён, Гиляровская, Печуро, Хвахак ка квахак коноп, Химия и хим. пром-сть, 1957, 1, № 1, 18—23 (кор.)

Приведен технич. и элементарный анализ бурого угля месторождения Аоди и антрацита месторождения Синчхан. Бурый уголь состоит из блестящей и матовой разновидностей. Их смесь содержит (в %): влаги 7,94; золы на сухую массу 13,04; серы 0,38; выход на горючую массу: летучих 46,14; гуминовых к-т 4,93; бутумов 3,57; теплотворность 7083 *ккал/кг*. Выход смолы 9,55; полукокса 69,83; газа 11,54. Антрацит содержит $W^{л}$ 3,61, A^{c} 8,27, S^{c} 0,48, $V^{г}$ 4,37%. Газ содержит CO_2 34,4—51 и C_nH_{2n+2} 33,0—18,3%. Смола содержит (в %): фенолов 14,10; карбоновых к-т 0,46; оснований 1,97; парафина 3,85; асфальтенов 7,55. Антрацит содержит (в %): влаги 3,61; золы 8,27; S 0,48; выход летучих 4,37. Ю. Ерманок

48008. Промышленная переработка смолы низкотемпературного коксования. Сабатье (Traitement industriel du goudron de carbonisation à basse température. Sabatier J. L.), Ann. mines Belgique, 1957, № 2, 167—170 (франц.)

Описана технология переработки смолы полукоксования и ее фракций на з-де в Марино, получаемой с выходом 8—10%. Первичная переработка смолы состоит в перегонке ее из трубчатого куба с колонкой на 27 теоретич. тарелок. Выделяют фракции с выходом в % (в скобках): легкое масло до 185° (1); фенольные I и II с т. кип. 185—230° и 230—270° (20 и 8); масло для газоочистки 270—320 (5); тяжелое масло 320—400° (32); остаток (пек) (31). Из полученных фракций

идет на агломерацию угольной мелочи, тяжелое масло примешивается к нефтяному топливу; фракционированной перегонкой фенолов после их очистки на колонках на 47 и 60 теоретич. тарелок при 200 и 600 *мм* получают 90%-ный фенол, 80%-ный *о*-крезол, смесь *м*- и *п*-крезолов и смесь ксиленолов. Дан перечень продуктов, получаемых при хим. переработке фенольных фракций.
Е. Покровская

48009. **Опыт эксплуатации коксохимического завода в Офлебене (ФРГ). Бамюллер** (20 Jahre Schwelwerk Offleben. Die chemischen Betriebe des Schwelwerkes. Bahmüller), Braunkohle, 1957, **9**, № 23—24, 486—493 (нем.)

Описано развитие з-да по полукоксованию за 20 лет, приведены технологич. схемы получения из полукоксовой смолы поглотительных и легких масел, улавливания из полукоксового газа и переработки легких масел, выделения из подсмольных вод и из легких масел сырых фенолов с их последующей переработкой в товарные продукты. Даны показатели по этим процессам и характеристики получаемых продуктов.
К. З.

48010. **Получение спиртов гидратацией алкенов бензиновых фракций сланцевой смолы. Гуревич Б. Е., Семенов С. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 197—205

Проведены опыты получения спиртов (С) из бензиновых фракций сланцевой смолы путем сернокислотной гидратации 10°-ных фракций обесфеноленного 20%-ным р-ром щелочи промытого и высушенного сланцевого бензина тоннельных печей. Найдено, что при оптимальной конц-ии H_2SO_4 85% и кол-ве к-ты 0,75 моля на 1 моль алкена выход С составляет 18,4% от фракции. Наиболее подходящими фракциями для получения С являются фракции, выкипающие в пределах 60—110°. При двух- и трехступенчатой обработке сырья степень извлечения алкенов из сырья повышается с 80 до 96—97%. Применение полученных С(C_6—C_8) для очистки подсмольных вод от полифенолов (снижение содержания фенолов с 6,2 до 0,33 и 0,35 *г/л*) показало полную взаимозаменяемость бутилацетата и С.
А. Вавилова

48011. **К вопросу о рациональной организации процесса в сланцевых газогенераторах. Барщевский М. М., Безмозгин Э. С., Заглодин Л. С., Синельников А. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 39—50

На основе анализа недостатков процесса переработки сланца в действующих газогенераторах (Г) даны рекомендации по рациональной организации технологич. процесса, при которой значительно увеличивается производительность Г по сланцу (с одновременным повышением выхода смолы), а также повышаются термич. и энергетич. к.п.д. Г вследствие снижения потерь; одновременно улучшаются санитарно-гигиенич. условия труда, снижается содержание пыли в смоле, уменьшается объем трудоемких работ, эксплуатационные расходы. Приведены схемы двух вариантов конструкции Г для работы по предложенному способу, а также реконструкции существующих Г.
А. Вавилова

48012. **О влиянии гашения циклонной золы горючего сланца-кукерсита. Отсман Р. Э.**, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 82, 83—91

Приводятся опыты по влиянию кол-ва воды при гашении циклонной золы сжигания пылевидного сланца на качество вяжущего из нее. Наилучшие результаты получены при гашении водой в кол-ве 7—11% от веса сухой золы.
Б. Энглин

48013. **К вопросу газификации твердых топлив на углекислотно-воздушном дутье. Чернышев А. Б., Федосеев С. Д., Теплова Р. К.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та **им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25**, 143—145

В опытах газификации на лабор. установке в генератор загружалось 500 *г* полукокса класса 3—5 *мм*, причем к подогретой CO_2 перед поступлением в генератор добавлялся воздух. Изучалось влияние скорости дутья (в интервале 15—45 *л/мин*), отношения CO_2 к воздуху в дутье (в интервале 0,125—1,0) и влияние т-ры (500—800°) на скорость процесса, состав газа и степень разложения CO_2. Показано, что с повышением т-ры процент CO в газе растет, а процент CO_2 — уменьшается. При 800° удалось достичь высокой степени разложения CO_2 при отношении CO_2 к воздуху в дутье, равном 0,125. При этом газ имеет состав (%): CO_2 0,8; CO 39,4; N_2 59,75; теплотворность полученного газа ~1200 *ккал/м³*. Такой газ можно использовать как энергетич. топливо. Стоимость газа с примерно аналогичной теплотворностью, полученного на паро-воздушном дутье, значительно выше.
В. Загребельная

48014. **Исследование влияния давления на процесс газообразования в слое угля. Бабий В. И.** В сб.: Газификация твердых топлив. М., Гостоптехиздат, 1957, 301—306

Исследовано газообразование в слое электродного угля на воздушном дутье при давл. 1—7 *ат*. Опыты показали, что с ростом давления процесс восстановления CO_2 по высоте слоя интенсифицируется. Кривые восстановления хорошо апроксимируются ур-нием: $\ln(CO_2/CO_2^\circ)_P = \ln(CO_2/CO_2^\circ)_{P_1} P^{0,35}$, где P — давление в ат.
Г. Стельмах

48015. **Об определении степени разложения пара при газификации буроугольных брикетов. Рамлер, Хейде, Борк** (Zur Ermittlung des Dampfzersetzungsgrades bei der Vergasung von Braunkohlenbriketts. Rammler Erich (unter Mitwirk. Heide Karl, Bork Rudolf)), Freiberger Forschungsh., 1955, A, № 40, 53—69 (нем.)

48016. **Центральный газовый завод в Руане. Часть I. Верре** (The central gasworks at Rouen. Part I. Verret Pierre), Coke and Gas, 1957, **19**, № 220, 354—362 (англ.)

Дано описание газового з-да в Руане (Франция), подающего газ по магистральным газопроводам протяженностью до 5000 *км* (под давл. до 60 *ат*). Суточная производительность з-да по углю 800 *т*, по вырабатываемой продукции: 350 000 *нм³* газа (калорийностью 4200 *ккал/нм³*), 600 *т* кокса, 30 *т* смолы, 8 *т* сульфат-аммония, 8 *т* бензола; коксовые печи (Беккер-компаунд) работают на генераторном газе (1200 *ккал/нм³*). Имеется установка сухого тушения кокса системы Зульцера; время охлаждения кокса 90 мин. (до 300°); вырабатывается на установке пара (19 *ат*, 300°) 340 *кг/т*, кокса. Дано также описание газогенераторной станции з-да.
Г. Стельмах

48017. **Опыт наладки трехколокольного механизированного загрузочного устройства и низа газогенератора. Рейфер М. С., Горных Ф. Ф., Серебряков М. З., Назаренко П. Г., Успенский В. А.**, Сб. статей по энергетике. М., Металлургиздат, 1957, 123—134

Сообщаются материалы испытаний и конструктивные усовершенствования, внесенные в загрузочное и шлакоудаляющее устройства газогенератора на газостанции Северского металлургич. з-да, позволившие увеличить интенсивность процесса газификации кокса со 180 до 360 *кг/м² час* при теплотворности газа 1250 *ккал/нм³*. Отмечается применимость внесенных усовершенствований при работе газогенераторов на битуминозном топливе.
Т. Крашенинников

48018. **Современные мастерские для проверки газовых счетчиков и регуляторов давления в Штуттгарте (ФРГ). Френцки** (Neuzeitliche Werkstattanla-

gen für Gaszähler und Druckregler in Stuttgart. Fräntzki Max), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 51, 1273—1278 (нем.)

Описание ремонтно-проверочных мастерских городской технич. службы, производящей периодич. осмотр, ремонт и калибровку газовых счетчиков и регуляторов давления. П. Коржев

48019. Исследование дегтей, полученных при термической переработке торфа на установке ЭНИН АН СССР. Будяк Н. Ф., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1957, № 12, 89—92

Исследовались 2 образца торфяного дегтя (Д), полученного на эксперим. установке ЭНИН АН СССР. 1-й образец получен высокоскоростным термич. разложением торфа при 540—560°, 2-й — получен так же, как и 1-й, но с последующим высокоскоростным пиролизом паро-газовой смеси. Установлено, что 1-й и 2-й образцы Д содержат соответственно до 20—30% фракций, выкипающих при 200°, пониженное кол-во асфальтенов, большое кол-во фенолов 14,2 и 20,6%; повышенное кол-во нейтр. масел 61,2 и 56,5%; парафина 2,6 и 0%. Пиролиз паро-газовой смеси уменьшает выход Д вдвое, но повышает выход газового бензина и термич. стойкость Д, а также обеспечивает сильную ароматизацию продукта. Общее содержание легких фенолов, толуола, ксилолов, нафталина, легких фракций делает этот Д (образец 2) ценным сырьем для хим. пром-сти и повышает рентабельность процесса. А. Вавилова

48020. Гидрирование остатков генераторной смолы прибалтийских сланцев в жидкой фазе. Глушенкова Е. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 163—182

Изучено влияние давления H_2, продолжительности опыта и кол-ва катализатора на жидкофазную гидрогенизацию (Г) кислых и нейтр. составляющих высококипящего остатка генераторной смолы. Проведены балансовые опыты Г и исследованы получаемые продукты (газы, гидрюры и их остатки с т. кип. $> 325°$, а также фракции гидрюров, кипящие до 200° и в пределах 200—325°). Произведен анализ 7 хроматографич. фракций, предварительно обесфеноленных 10%-ным р-ром NaOH. Сделаны выводы о различном поведении кислых и нейтр. составляющих остатка генераторной смолы в условиях жидкофазной Г как по коксо- и газообразованию, так и по другим конечным продуктам Г. А. Вавилова

48021. Очистка горючих газов от органических сернистых соединений. Зельвенский Я. Д., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 6, 654—660

Обзор методов очистки газов от органич. S-соединений: а) при высокой т-ре — каталитич. и поглотительный (твердыми поглотителями, как железо-содовой массой и Zn-содержащими отходами); б) без подогрева — адсорбционный (активированным углем); окислительный (на активированном угле); абсорбционный (жидкими поглотителями). Дано содержание органич. S-соединений в различных стадиях обработки газов. Приведены соображения по выбору метода очистки для различных газов. Библ. 27 назв. Г. Рабинович

48022. Сухая сероочистка коксового газа. Май (Odsiarczanie gazu koksowniczego metodami suchymi. Maj A.), Wiadom. hutn., 1957, 13, № 11, 336—340 (польск.)

Даются общие сведения о загрязненности коксовых газов S-соединениями, в частности H_2S, по технологии их очистки болотной рудой в ящиках и в вертикальных скрубберах, а также активированным углем. Излагается химизм процессов очистки, приводятся технологич. показатели. К. З.

48023. Способы обессеривания коксового газа. Граубард (Methods of desulphurization of coke oven gas. Graubard J. M.), Iron and Steel Engr, 1957, 34, № 2, 173—178. Discuss. 179 (англ.)

Исторический обзор. Г. Рабинович

48024. Хроматографическое исследование примесей в продажном антрацене. Мацумото (Matsumoto Yutaro), Кагё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 2, 117—119 (японск.)

48025 С. Продукты переработки угля. Масло в качестве растворителя. (Produkty węglopochodne. Olej rozpuszczalnikowy). Польск. стандарт, С-97047; 1957 (польск.)

48026 С. Продукты переработки угля. Кумароновый пек. (Produkty węglopochodne. Pak kumaronowy). Польск. стандарт, С-97028: 1957 (польск.)

48027 С. Методы анализа и испытаний угля и кокса. Часть 3. Технический анализ угля. (Methods for the analysis and testing of coal and coke. Part 3. Proximate analysis of coal). Англ. стандарт, 1016: Part 3, 1957 (англ.)

48028 С. Методы анализа и испытаний угля и кокса. Часть 4. Технический анализ кокса (Methods for the analysis and testing of coal and coke. Part 4. Proximate analysis of coke). Англ. стандарт, 1016, Part 4, 1957 (англ.)

48029 П. Процесс обогащения угля. Крейгсман, Фонтейн, Леман (Coal washing process. Krijgsman Centinus, Fontein Freerk J., Leeman Jan N. J.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2754963, 17.07.56

Описан процесс разделения угля и породы, протекающий в условиях постоянного кол-ва жидкости, в тяжелой суспензии, приготовленной из породы хвостов. Всплывшая и потонувшая части удаляются раздельно. После промывки на ситах 0,6 *мм* подрешетный продукт идет на обогащение во флотационных аппаратах. Хвосты пенной флотации направляются на сгущение в гидроциклонах и затем на образование тяжелой суспензии. Осветленная вода сгущения направляется в отстойники и затем используется для флотации. Уд. вес. тяжелой суспензии регулируется автоматически. А. Шахов

48030 П. Способ использования угля в отходах углеобогащения. Хакке (Verfahren zur Ausnutzung der in den Waschbergen der Kohlenaufbereitung enthaltenen Kohle. Haacke Albrecht) [Eschweiler Bergwerks-Verein]. Пат. ФРГ 942921, 9.05.56

Для использования угля, содержащегося в отходах углеобогащения, горючих сланцах или углеродсодержащей породе, предложено сортировать сырье по обычным для углеобогащения методам на сорта с одинаковым содержанием С и затем подвергать газификации или сухой перегонке. Г. Стельман

48031 П. Способ обезвоживания торфа. Тёрнеман (Förfaringssätt för avvattning av torv. Törneman Y.) [Allmänna Svenska Elektriska AB]. Шведск. пат. 153998, 10.04.56

Способ, отличается тем, что торф замораживается и измельчается, после чего частицы, состоящие преимущественно из торфа, отделяются от частиц, представляющих собой преимущественно лед, таким образом, что частицы обоих видов остаются в твердом состоянии в продолжении всего процесса разделения. Отделенные частицы, состоящие преимущественно из торфа, если требуется, досушиваются. Н. Богданов

48032 П. Процесс получения технически чистых антрацена и карбазола из сырого антрацена. Де Йонг (Process for the preparation of technically

pure anthracene and carbazole from crude anthracene. De Jong Frans P. K.) [Stamicarbon N. V.]. Пат. США 2764595, 25.09.56

Патентуется способ получения антрацена (I) и карбазола (II) путем экстрагирования сырого I толуолом (Т) для удаления фенантрена (III), затем ацетоном с получением экстракта II и технически чистого I, отличающийся тем, что ацетон из экстракта отгоняют и получают неочищ. II, который очищают, экстрагируя Т. При последней операции можно часть Т отогнать, а остальное добавить к сырому I. Т можно добавлять к р-ру II в ацетоне до отгонки; тогда в остатке находится смесь II и Т, ацетон быстро отгоняется и не образуется твердых отложений. Пример. Из 100 *кг* загрузки (44%, I, 37% II, остальное III и примеси) получают 40 *кг* 97%-ного I, 35 *кг* 97,5%-ного II, 25 *кг* смеси, в основном содержащей III. Приведены схемы. М. Пасманик

48033 П. **Способ и аппаратура для удаления органических сернистых и азотистых соединений из выкипающих до 400° жидких продуктов сухой перегонки топлив или их дистиллятов, или жидких продуктов газификации топлив, гидрирования или крекинга, или нефтей, нефтяных фракций, или аналогичных веществ. Доршнер, Эйзенлор, Херберт** (Verfahren und Vorrichtung zum Abbau von organischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen, die in bei normalem Druck unter 400°C siedenden flüssigen Erzeugnissen der trockenen Destillation von Brennstoffen od. dgl. oder ihren Destillaten oder in den flüssigen Erzeugnissen der Brennstoffvergasung, Hydrierung oder Krackung oder in Erdölen, Erdölfraktionen oder ähnlichen Stoffen enthalten sind. Dorschner Oskar, Eisenlohr Heinz, Herbert Wilhelm [Metall. Ges. A.-G.]. Пат. ФРГ 930224 11.07.55

Способ гидроочистки жидких топливных продуктов (П) отличается тем, что испарение П достигается двух- или многократным раздельным нагревом H_2 и (или) П и смешением их после каждого нагрева, причем нагрев полученной газо-паровой смеси до реакционной т-ры предпочтительно проводится теплообменом с выходящей из контактной печи газо-паровой смесью. Описана установка по очистке 600 *кг* в сутки сырого бензола, выкипающего в пределах 85—190°, при т-ре 315° и давл. 35 *ат*; указаны промежуточные т-ры нагрева и другие условия процесса; содержание S в очищ. бензоле $< 0{,}03$ вес.%, а смол < 3 *мг* в 100 *см*³. Б. Энглин

48034 П. **Метод обработки твердых углеродсодержащих материалов. Истман, Гаучер** (Method of treatment of solid carbonaceous materials. Eastman du Bois, Gaucher Leon P.) [The Texas Co.]. Пат. США 2761824, 4.09.56

Способ обработки твердых углеродсодержащих материалов (I), напр. горючего сланца, битуминозного угля, дерева или лигнита, отличается тем, что I в форме гранул смешивается с достаточным кол-вом воды для получения текучей смеси; смесь передают в зону нагрева (трубу, длина которой значительно больше диаметра), где она движется со скоростью 0,15—3,0 *м/сек* (при необходимости уменьшения размера частиц I скорость увеличивают до 18 *м/сек* и выше), с испарением при этом почти всей воды и образованием суспензии твердых частиц в водяном паре. Часть выделившихся летучих в-в затем отделяется от взвешенных частиц и удаляется, а суспензия нагревается до т-ры 370—650° с последующим отделением паро-газовой фазы от твердых частиц и получением конечных жидких, твердых и газообразных продуктов. Извлечение летучих в-в может быть осуществлено путем нагрева частиц топлива горячим газовым потоком. Дана схема. М. Пасманик

48035 П. **Способ получения чистых фенолов из фенольных фракций буроугольной смолы. Прейсс, Михель** (Verfahren zur Gewinnung reiner Phenole aus Braunkohlenteerphenolen. Preiss Siegfried, Michel Otto). Пат. ГДР 12810, 27.02.57

Предложено при многоступенчатой фракционной разгонке фенольной фракции буроугольной смолы при пониженном или нормальном давлении получать весьма узкокипящие фракции, каждая из которых по интервалу кипения соответствует т-ре кипения требуемого фенола; из этих фракций соответствующие фенолы высокой чистоты выделяются затем путем кристаллизации при интенсивном переохлаждении. Из 1-й разгонной колонны могут быть получены настолько узкие фракции, что при повторном фракционировании $\geqslant 65$—70% каждой фракции будет перегоняться в пределах 1°. При кристаллизации фракции переохлаждаются ниже т-ры плавления выделяемого фенола, но не ниже —10°. Н. Кельцев

48036 П. **Вертикальные камеры для сухой перегонки углей и аналогичных материалов** (Cornue verticale pour la carbonisation de la houille et de matériaux analogues) [West's Gas Improvement Co. Ltd]. Франц. пат. 1127803, 26.12.56

Предлагается вертикальные камеры печей для сухой перегонки топлива, работающие с подачей в них продувочных газов и водяного пара, снабжать устройствами, регулирующими управление затворами — внутренним, над которым расположен столб выгружаемого кокса, и наружным, предназначенным для изоляции от поступания воздуха в коксовую камеру. Устройство состоит из плиты, в утолщении которой имеется направляющая прорезь, в одной своей части концентрично сочлененная с осью устройства для управления обоими затворами, а в другой — с осью рычага управления задвижками на трубопроводах для подачи продувочного газа и водяного пара; это устройство обеспечивает согласованные перемещения обоих затворов и перекрытия обоих задвижек. Даны эскизы устройства. Н. Гаврилов

48037 П. **Процесс перегонки сланца. Скотт** (Shale retorting process. Scott John W., Jr) [California Research Corp.] Пат. США 2752292, 26.06.56

Патентуется процесс перегонки сланца (С) при противоточном контактировании движущихся вниз частиц С с горячим газом в зоне перегонки (ЗП), отличающийся тем, что паро-газовые продукты перегонки отводятся из верхней части ЗП и охлаждаются для конденсации жидких продуктов; небольшая часть неконденсирующегося газа отводится затем в качестве товарного газа, а основная его часть подогревается при контактировании с горячим отработанным С в зоне нагрева (ЗН) и поступает в зону горения (ЗГ) куда подается O_2-содержащий газ в кол-ве, достаточном для сжигания только небольшой части ($\sim 10\%$) газа и повышения его т-ры до т-ры перегонки. Указанная газовая смесь из ЗГ поступает затем в ЗП. Дана схема. М. Павловский

48038 П. **Вертикальные камерные печи непрерывного действия для получения газа и кокса. Гёбель** (Stetig betriebener senkrechter Kammerofen zur Erzeugung von Gas und Koks. Goebel Max) [Dr. C. Otto und Comp. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 955453, 3.01.57

Патентуется шахтная печь прямоугольного сечения, подразделенная (сверху вниз) на зоны сухой перегонки (I), догазовывания (II) и охлаждения, обогреваемая продуваемыми в поперечном направлении газовыми потоками, отличающаяся тем, что обогревательный газ к I поступает по расположенным параллельно длинной стороне шахты наклонным каналам из камеры для подогрева и распределения этого газа; эта камера отделена от камеры сжигания и от нахо-

дящегося перед ней рекуператора для подогрева газа газоплотной стенкой. По всей высоте I параллельно ей расположена соединенная с I каналами сборная камера для выходящей из I смеси продувочного газа и газа сухой перегонки, которая затем поступает из этой камеры в газопровод. На высоте II расположена соединенная с ней каналами дополнительная распределительная камера нагретого продувочного газа. В кладке печи может быть установлено эжекторное устройство для подачи газов из II в распределительную камеру продувочного газа, а снизу печи — теплообменник для подогрева этого газа. Дан эскиз печи. Н. Гаврилов

48039 П. Газификация топлив. Донат (Gasification of fuels. Donath Ernest Emanuel) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2751287, 19.06.56

В условиях газификации пылевидного топлива весьма затруднительно обеспечить полное протекание эндотермич. р-ций и одновременно обеспечить полноту использования топлива. Для управления процессом предложены методы регулирования скорости движения слоя топлива, подачи водяного пара и других параметров процесса. Т. Мухина

48040 П. Способ получения газа, богатого окисью углерода и водородом. Ито, Сибасаки, Сэтояма [Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4317, 24.06.55

Для получения газа, богатого CO и H_2, из жидких нефтепродуктов, природного или нефтяного газа предлагается однородную смесь газифицируемого сырья и водяного пара, получаемую в предварительной камере смешения, впрыскивать в разогретую камеру сгорания по внутреннему каналу *А* особого питательного устройства, при этом смесь получает вращательное движение. По каналу *Б*, окружающему канал *А*, впрыскивается пар, которому придается вращательное движение в ту же сторону. Кислород, необходимый для частичного сгорания сырья, подается по каналу, окружающему канал *Б*. При этом O_2 получает вращательное движение, противоположное потокам в каналах *А* и *Б*. Газы из камеры сгорания поступают в реакционную зону. При подаче под давл. 3 *ат* смеси 15 *кг* легкого масла и 2 *кг* перегретого пара и 13—14 $м^3/час$ O_2 (к O_2 добавляется 4 *кг/час* пара) получается 45 $м^3/час$ газа состава (в %): CO_2 9,8; CO 39; H_2 47; CH_4 1. На 1000 $м^3$ смеси CO + H_2 требуется 373 $нм^3$ O_2, 154 *кг* пара, 389 *кг* легкого масла. Т-ра в камере сгорания 1200—1400°; регулировка т-ры производится изменением кол-ва подаваемого пара. Ю. Ермаков

48041 П. Способ регулирования теплотворности светильного газа (Fremgangsmåde til regulering af braendvaerdien af kulgas) [A/S Kosangas]. Датск. пат. 81252, 2.07.56

Способ регулирования теплотворности светильного газа, получаемого в горизонтальных ретортах (Р) или аналогичных печах, отличается тем, что над слоем или через слой раскаленного кокса в Р пропускаются продукты горения (ПГ) светильного, генераторного, водяного, сжиженного или других газов или газовых смесей, содержащих углеводороды; ПГ при этом реагируют с коксом и примешиваются к газу, образующемуся в Р. ПГ могут вводиться в заднюю часть Р и проходить через раскаленный кокс по всей длине Р; они могут вводиться в Р при высокой т-ре, с размещением устройства для сжигания газов и получения ПГ в непосредственной близости от задней части Р. В Р, предпочтительно в ее заднюю часть, можно также вводить воздух или продукты неполного горения сжиженного газа. Сжигание углеводородных газов можно производить так, чтобы развивающееся при этом тепло балансировалось с теплом, расходуемым на протекающие в Р процессы. Н. Богданов

48042 П. Способ получения водяного газа. Бауманн (Verfahren zur Erzeugung von Wassergas. Baumann Friedrich). Пат. ГДР 13526, 23.07.57

Получение водяного газа с использованием O_2 и CO_2, насыщ. водяным паром, осуществляется таким образом, что вода, вытекающая из аппарата для насыщения паром O_2, освобождается от последнего обработкой CO_2 и снова возвращается в цикл. Преимущества предложенного способа: снижение в газе кол-ва органич. S, извлечение из воды растворенного H_2. М. П.

48043 П. Получение окиси углерода из твердого топлива. Атуэлл (Process for the production of carbon monoxide from a solid fuel. Atwell Harold V.) [The Texas Co.]. Пат. США 2761772, 4.09.56

Предложен способ получения CO или CO + H_2 взаимодействием топлива с размерами частиц от ~40 до менее, чем 200 меш с O_2-содержащим газом или его смесью с паром, отличающийся тем, что частицы < 200 меш отделяются от частиц 40—200 меш и вводятся в верхний конец вертикальной цилиндрич. реакционной зоны вдоль ее оси в смеси с O_2, взятым в кол-ве, достаточном для полного сжигания C в CO_2; в поток продуктов горения с т-рой > 980° вводят пар и частицы топлива с размером 40—200 меш в кол-ве, достаточном для полной конверсии CO_2 в CO с попутным получением H_2. Образовавшиеся продукты, содержащие CO и H_2, отводятся снизу реакционной зоны. Даны схемы. Г. Марголина

48044 П. Способ и устройство для обогрева вертикальных камерных печей с индивидуальными газогенераторами и производства смешанного газа. Блейер (Procédé et dispositif pour le chauffage d'un four à chambres verticales avec générateur individuel et production combinée additionnelle de gaz. Bleyer Karl). Франц. пат. 1116339, 7.05.56

Индивидуальный газогенератор (Г), сочлененный с вертикальной камерной печью для произ-ва городского газа, также состоит из вертикальных камер с обогревательными каналами, но в отличие от обычных Г эти камеры загружаются углем или смесью его с коксом; пройдя камеры, топливо попадает в нижнюю зону Г, где с помощью подводимого воздуха или паро-воздушной смеси газифицируется. Полученный генераторный газ проходит по обогревательным каналам Г, нагревая спускающееся по камерам Г топливо; зола от газификации топлива поступает в заполненный водой поддон внизу Г, откуда удаляется. Камеры вертикальной печи обогреваются продуктами сжигания генераторного газа. Газы сухой перегонки из камер Г могут быть добавлены к основному газу из камер печи. При осуществлении этого способа отпадает необходимость применять сортированный кокс для загрузки Г и увеличивается общая выработка агрегатом товарного газа. Даны эскизы печного агрегата. К. З.

48045 П. Газогенератор безостаточной газификации. Сибата [Дзайдан ходзин ногути кэнкюсё], Японск. пат. 7232, 4.11.54

Газогенератор (Г) разделяется воронкообразной перегородкой с отверстиями для прохода сырья на верхнее (ВО) и нижнее (НО) отделения. В НО расположены зоны восстановления и окисления; в ВО — зоны подсушки и сухой перегонки топлива. Отходящие из ВО водяные пары и газы разложения топлива направляются без охлаждения частью в низ НО, частью в дополнительную камеру сгорания, установленную вне Г. Камера сгорания потребляет пыль и мелочь, отделяемую от топлива, поступающего на газификацию. Газы сгорания из этой камеры частью направляются вниз НО, а частью в ВО, где подсушивают и нагревают газифицируемое топливо. Отбор целевого газа производится из-под воронкообразной перегородки. Г работает на кислородном или воздушном

ным дутье, подаваемом в низ НО. При газификации на кислородном дутье (230 $м^3$ O_2 на 1 *т* угля) предложенным способом бурого угля с содержанием (в %): влаги 17, летучих 35, золы 20, получен газ состава (в %): CO 51,0; H_2 38,3; углеводородов 2,3; CO_2 6,9; N_2 1,5. Т-ра газов, выходящих из ВО, 170°, газов, полученных в камере сгорания 800°, целевого газа 250—275°; на поду г 1150—1220°. Предложенный метод устраняет необходимость предварительной подсушки топлива, потребность в водяном паре, а также в конденсационной и улавливающей аппаратуре для очистки газа от тяжелых углеводородов. Ю. Ермаков

48046 П. **Аппарат для газификации, снабженный металлическим охлаждаемым водой соплом для ввода газифицируемых продуктов. Тотцек** (Gasification apparatus with metallic water jacket nozzle for steam. Totzek Friedrich) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2751286, 19.06.56

Патентуется аппарат для газификации тонкоизмельченного топлива (Т), состоящий из газификационной камеры (ГК), облицованной керамикой, снабженной сопловым устройством (СУ), предназначенным для подачи в ГК по ее оси потока Т, суспендированного в O_2-содержащем газе. СУ состоит из двух концентрически расположенных металлич. элементов (МЭ), причем внешний МЭ снабжен охлаждаемой жидкостью рубашкой; прозор между обоими МЭ служит для введения эндотермич. газифицирующего агента. Конфигурация внешнего МЭ, примыкающего к ГК, может быть такова, чтобы создать поток расходящийся от оси ГК. Могут быть предусмотрены независимые охлаждающие устройства для каждого МЭ. Часть СУ может выступать внутрь ГК, в этом случае она охлаждается независимо от охлаждения МЭ. СУ может иметь форму трубки Вентури. Приведены схемы. М. Павловский

48047 П. **Размещение отопительного устройства газовых печей** (Dispositif de chauffage de fours pour production de gaz et de coke) [Silamit-Indugas Gaswerksofenbaugesellschaft m. b. H.]. Франц. пат. 1121766, 27.08.56

Предлагается способ размещения отопительного устройства газовых печей с индивидуальными газогенераторами (Г), отличающийся предпочтительным применением Г круглого сечения, которые снабжены неподвижной или вращающейся решеткой и установлены так, чтобы как нижняя, так и верхняя их части были доступны для обслуживания со всех четырех сторон; вагонетки для питания Г коксом находятся на той же площадке, что и вагонетки для загрузки печей. Загрузочное устройство Г связано с ним трубопроводом и имеет удобную для шурования площадку. Рекуператор печи расположен на стороне Г. Горячий газ из Г поступает в обогревательные каналы печи, проходя через пылеосадительную камеру. Г, обслуживающие соседние блоки печей, взаимно связаны и могут заменять друг друга. Приведены эскизы. Н. Гаврилов

48048 П. **Способ регенерации и получения поглотительного масла. Шмидт** (Verfahren zur Auffrischung und Neuherstellung von Waschöl. Schmidt Josef [Fa. Carl Still]. Пат. ФРГ 934005, 6.10.55

Предложен способ регенерации, а в отдельных случаях и получения поглотительного масла (I), при котором некоторая часть циркулирующего потока I разделяется в испарительной колонне острым паром на дистиллят, включающий высококипящий остаток, а отбираемая смесь паров, состоящих из I и водяного пара, вводится в разделительную колонну (РК), отличающийся тем, что подлежащая регенерации часть потока до поступления в РК пропускается сначала через фракционировочную колонну (ФК); в ФК в качестве головного дистиллята получается тяжелый бензол и (или) низкокипящие компоненты I, а в качестве побочной фракции — нафталин; в РК в качестве головного дистиллята получается регенерированное I. К подлежащему регенерации потоку I может быть добавлен нафталин, содержащий остаток, получающийся из колонны для фракционировки легкого масла и (или) аналогичные остатки, получаемые на промежуточных и конечных стадиях произ-ва. Приведена схема. Л. Пашковская

48049 П. **Метод регенерации раствора сероочистки газа. Ногами** [Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4332, 24.06.55

Отработанный содовый р-р после очистки газа от H_2S регенерируют в колонне, заполненной окисью железа. При пропускании противотоком р-ру воздуха в колонне идут р-ции: $NaHS + NaHCO_3 + FeO = FeS + Na_2CO_3 + H_2O$; $FeS + O = FeO + S$. Присутствующая в газе HCN связывается в соединение $NaFe[Fe(CN)_6]$. Конц-ия рабочего р-ра 5—10%, pH 9,8. Метод дает возможность довести степень очистки газа до 95% и уменьшить расход воздуха в 3 раза. Процесс ведется при нормальном давлении и т-ре 21—22°. Линейная скорость газа в абсорбционной колонне 0,7—0,72 *м/сек*. Ю. Ермаков

48050 П. **Приспособление для автоматического включения запасного смолоотделителя в случае выхода из строя электрофильтра. Гунтерман, Крое, Шиндлер** (Einrichtung zur Einschaltung eines bei Ausfall des Elektro — Teerscheiders hinter diesem angeordneten Reserve — Teerscheiders. Guntermann Wilhelm, Krohe Oswald, Schindler Helmut) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 1000557, 19.06.57

Предложено в качестве резервного смолоотделителя, расположенного за электрофильтром, применять аппарат Пеллуза, который несмотря на открытые вводную и выводную задвижки, при резервном состоянии не пропускает газа; при выходе из строя электрофильтра этот смолоотделитель автоматически включается в работу путем закрытия клапана на обводной его линии. Колокол смолоотделителя, при включении его в работу, может также автоматически устанавливаться в рабочее положение. Дана схема. М. Пасманик

См. также: Подготовка углей 46152. Газы углепереработки 47669

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редактор *М. О. Хайкин*

48051. **Нефть и природный газ в Югославии как источники энергии и сырья для химической переработки. Боранич** (Sirova nafta i zemni plin kao izvori energije i sirovine za petrokemikalije. Boranić Vilif), Tehnika, 1957, **12**, № 6, Rud. i metalurg., 8, № 6, 160—168 в (сербо-хорв., франц.)

Сообщается, что при добыче в Югославии в 1956 г. 800 тыс. *т* нефти потребность страны в нефтепродуктах была покрыта только на 35%,; добыча природного газа в 1955 г. составила 55 *млн. м³*. Рассмотрение геологич. запасов, состояния нефтеперерабатывающей пром-сти и потребностей страны в нефтепродуктах и газе позволяет сделать вывод, что и в ближайшие годы добыча нефти будет отставать от спроса на нефтепродукты, причем спрос на масла будет превышать спрос на моторное топливо. Газы нефтепереработки не могут рассматриваться как основное сырье для развития нефтехимии, но в сочетании с природными га-

зами способны обеспечить развитие пром-сти азотистых удобрений. Приводятся соображения, касающиеся развития произ-ва моторных топлив и масел. сжиженных газов и т. д. К. З.

48052. Состояние и перспективы добычи и переработки нефти и природного газа в Югославии. Мирков (Proizvodnja i prerada nafte i plina u FNRJ dosada i mogućnosti razvoja u perspektivi. Mirkov Kornelije), Tehnika, 1957, **12**, № 8, Rud. i metalurg., 8, № 8, 202—216 (сербо-хорв.; рез. франц.)

Сообщается об открытии 12 новых месторождений нефти и природного газа с запасами > 9 млн. *т* нефти и 4 млрд. $м^3$ газа, использование которых лимитируется существующей газовой коммуникацией и неподготовленностью потребителей. Начатое в 1950 г. произ-во сжиженных газов ограничивается 1000 *т/год* при в 10 раз больших потенциальных возможностях. Сделаны выводы о возможности доведения годовой добычи и переработки к 1961 г. нефти до 900 тыс. *т* и газа до 350 млн. $м^3$, а к 1966 г. соответственно до 1500 тыс. *т* и 500 млн. $м^3$; обсуждены мероприятия по реализации этих планов и значение их для народного х-ва страны. К. З.

48053. Состояние и развитие нефтедобывающей промышленности. Фуа (Evoluzione e strutturá dell'industria mineraria degli idrocarburi. Fua Giorgio), Rivoluzione industr., 1956, **4**, № 47, 36—40 (итал.)

Рассматриваются некоторые вопросы экономики нефтедобычи. Приводятся данные по добыче нефти в различных странах, а также по импорту и экспорту сырой нефти. В. Щекин

48054. Химическая характеристика природных газов Поволжья, Юго-Восточной части Татарии, Западной Башкирии и районов Севера. Карпов А. К., Газ. пром-сть, 1957, № 10, 1—7

Газы девонских нефтяных месторождений (НМ) Коми АССР не содержат H_2S; для них характерны низкое содержание CO_2 (до 0,1%) и относительно высокая конц-ия инертных газов. Увеличение конц-ии тяжелых углеводородов происходит в направлении с северо-запада на юго-восток. Не наблюдается четкого закономерного увеличения конц-ии тяжелых углеводородов с глубиной залегания. Для попутных газов девона НМ Татарии и Западной Башкирии характерно отсутствие H_2S и низкое содержание CO_2. Газы жирные с большим содержанием высокомолекулярных углеводородов. В газах карбона тех же НМ содержится до 3% H_2S CO_2 и N_2 до 50%. Содержание CH_4 меняется в широких пределах. Газовые месторождения Куйбышевско-Бугурусланского района в основном приурочены к верхне- и нижнепермским отложениям и сосредоточены в восточной части района. НМ относятся к девону и карбону и лежат в западной и северо-западной частях. Конц-ия тяжелых углеводородов повышается от пермских отложений к девонским. В попутных газах НМ содержится больше гомологов CH_4, N_2 и редких газов, чем в газах чисто газовых месторождений. Содержание N_2 колеблется в пределах от 5—7 до 41%. По Саратовскому району состав газов одних и тех же горизонтов мало различается по месторождениям. Мол. вес углеводородов повышается с глубиной залегания. Попутные газы карбона содержат большую конц-ию CH_4. Кол-во углеводородов в попутных газах девона и карбона уменьшается в направлении от Куйбышевско-Бугурусланского района к Саратовскому и Сталинградскому. Е. Покровская

48055. Химический состав махачкалинской нефти. Топчиев А. В., Егорова Г. М., Алиева Г. А., Базилевич В. В., Докл. АН СССР, 1958, **118**, № 1, 110—113

Махачкалинская нефть скважины № 92 содержит большое кол-во бензиновых фракций (27,2%). В соответствии с ГОСТ она может быть отнесена к низкосернистым, малосмолистым, парафиновым нефтям (0,21 вес. % S, 12% акцизных смол, 5,8 парафина). Исследование группового и индивидуального хим. состава показало, что бензин исследованной нефти относится к смешанному метанонафтеноароматич. типу, в котором парафиновые углеводороды преобладают над нафтеновыми. А. Нагаткина

48056. К исследованию механизма окисления низших предельных углеводородов под давлением с применением радиоуглерода C^{14}. Фурман М. С., Шестакова А. Д., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1957, вып. 8, 63—68

Методом меченых атомов (введение радиоактивного C^{14} в молекулу C_2H_6) изучалась р-ция совместного окисления (О) смеси C_2H_6 и CH_4 под давлением, полученные продукты подвергались радиометрич. анализу. Установлено, что начальным продуктом вызывающим О, является радикал, метил; стадия обрыва р-ции О определяется рекомбинацией образующихся радикалов. Метанол получается главным образом в результате окисления CH_4. Найдено также, что в отсутствие кислорода в условиях опыта идет процесс крекинга, причем скорость его гораздо меньше скорости О. Предполагается, что О углеводородов под давлением протекает по схеме цепных — радикальных р-цией. А. Вавилова

48057. О химической природе рассеянных битумов. Гринберг И. В. В сб.: Вопр. теории происхождения и миграции нефти. Киев, АН СССР, 1956, 37—61

Обсуждая классификацию различных видов естественных, в том числе рассеянных битумов, автор выделяет два основных класса естественных битумов — угольного и нефтяного ряда. Основная масса нефтяных битумов характеризуется низкомолекулярными, неассоциированными, индивидуальными соединениями. Нефтяные битумы полностью лишены структурных фрагментов животно-растительного в-ва, значительных кол-в кислород-, азот- и серу-содержащих органич. соединений и поэтому, в сравнении с битумами угольного ряда, характеризуются низкими кислотными числами и числами омыления. Битумы, извлекаемые из различных керогеновых пород, характеризуются отсутствием в них низкомолекулярных углеводородов и значительным содержанием азот-, серу- и кислородсодержащих органич. соединений, в том числе структурных фрагментов исходного органич. в-ва (жирные к-ты, смолы, воски). Поэтому битумы угольного ряда отличаются повышенными кислотными, йодными числами и числами омыления. Экстрагированные органич. р-рителями битумы угольного ряда в той или иной степени соответствуют различным типам углей, а последние характеризуются сложной высокомолекулярной системой трехмерного типа. Плотная полиядерная конденсированная ароматич. система углей обладает различной периферийной областью лабильных фрагментов, способных при действии органич. р-рителей разрушаться с образованием «битуминозных», экстрагируемых в-в. Поэтому очевидно, что комплексы геохим. условий для формирования битумов нефтяного и угольного ряда качественно отличны. Опыты автора над превращением органич. в-ва в аппаратуре, моделирующей геохим. обстановку (давления до 800 атм и т-ра 150—200°), показали, что решающим фактором превращения исходного органич. в-ва по угольному или нефтяному циклу при прочих равных условиях является водн. среда. Последняя является как бы буфером, парализующим процессы ассоциации органич. массы, и практически исключает формирование трехмерных систем, характерных для угольного в-ва. Кроме того, вода и химически воздействует на органич. в-во на протяжении

всего периода захоронения и превращения. Превращение органич. в-ва по нефтяному циклу выражается в конечном счете обогащением керогена водородом и увеличением выхода битумных и гуминовых в-в. Автор приводит возможную схему превращения органич. в-ва в водн. среде, допуская наличие в керогене ряда функциональных групп, в том числе карбонильной. В итоге автор приходит к выводу о глубоком различии в хим. природе битуминозных в-в угольного типа и нефтяного ряда. А. Кузьмина

48058. **Полициклопарафины в нефти. Мэр, Эберли, Ли Кунь, Россини** (Polycycloparaffin hydrocarbons in petroleum. Mair Beveridge J., Eberly Paul E., Li Kun, Rossini Frederick D.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 115-116 (англ.)

Хотя полициклич. парафины (ПЦП) составляют значительную часть керосиновых и вышекипящих фракций, сведения о них весьма ограничены. Для типичной нефти содержание ПЦП составляет (в %) в керосиновых фракциях 11, в легком газойле (C_{13}—C_{17}) 18, в тяжелом газойле и легких масляных фракциях (C_{18}—C_{25}) 25 и в смазочных маслах (C_{26}—C_{35}) 36. Основная масса ПЦП, по-видимому, приходится на конденсированные циклы. Допуская, что число атомов C в цикле 5,6 или 7, ПЦП в нефти до C_9 могут быть представлены следующими структурами: дициклогексаны (2,2,1); дициклооктаны (3,3,0), (3,2,1) и (2,2,2); дициклононаны (4,3,0), (4,2,1), (3,3,1) и (3,2,2). Общее число этих соединений 59. А. С. Некрасов

48059. **Железобетонные резервуары из прочного крупнопористого бетона для хранения светлых нефтепродуктов. Чалкин К. П.**, Тр. Всес. исслед. и проектн. ин-т «Гипровостокнефть», 1958, вып. 1, 440—454

Изучены свойства крупнопористого бетона (Б), идущего на строительство резервуаров с гидравлич. изоляцией для хранения светлых нефтепродуктов. Испытанием опытной конструкции железобетонного резервуара с применением такого Б установлено полное отсутствие утечек бензина через стенки; имеет место испарение продукта через недостаточно герметизированные люки. За ~2 года хранения в опытном резервуаре общие потери бензина составили 590 *кг* (из ~600 *т*) вместо допустимого по норме кол-ва 9000 *кг*. Разработана сборная конструкция резервуара из крупнопористого Б, а также найдены бензинофобные жидкости, применяемые вместо воды для насыщения Б. А. Вавилова

48060. **Двухслойная отражательно-тепловая изоляция резервуаров. Авнапов В. А.**, Новости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 6, 78

Сообщается о сооружении на Ташкентской нефтебазе двухслойной асбоцементной отражательно-тепловой изоляции резервуара для хранения бензина, предназначенной для уменьшения потерь светлых нефтепродуктов, особенно в южных районах страны. Показано, что в изолированном резервуаре за 40 дней хранения потери бензина составили 120 *кг*, в то время как в неизолированном резервуаре они равнялись 640 *кг*. В. Кельцев

48061. **Об усовершествовании некоторых процессов каталитического алкилирования. Сперанцэ, Андрееску** (Consideraţii cu privire la îmbunătăţirea unor procese de alchilare catalitică. Speranţă Cl., Andreescu Gh.), Petrol şi gaze, 1956, **7**, № 12, 639—646 (рум.; рез. русск., нем.)

Улучшение процесса сернокислотного алкилирования олефинов изобутаном (I) на современных установках заключается в охлаждении смеси после контактирования и отделении H_2SO_4 для возврата в реактор, благодаря чему получается большой избыток I для рециркуляции без подачи его на спец. разделяющую колонну. Избыток I увеличивает выход алкилата, снижает расход H_2SO_4, улучшает качество продукта. Реактор имеет рабочую емкость 21 *м*³, поверхность теплообмена 386 *м*³, производительность 165—180 *м*³ в день; конц-ия H_2SO_4 90—97%, расход к-ты 25,2 *г* на 1 *л* алкилата, т. е. в 4 раза ниже расхода на обычной установке. Получаемый алкилат имеет т-ру конца кипения 206°, октановое число (ОЧ) 110, степень чистоты 95—98%. Описывается современная установка для каталитич. алкилирования бутиленов в присутствии HF. Из сырья предварительно удаляются C_2H_6 и S. Реакторы для контактирования горизонтального типа, что облегчает перемешивание, удешевляет аппаратуру, уменьшает кол-во отложений на оси мешалки. Расход HF (0,52 *г/л* алкилата) низкий вследствие большого избытка I (отношение I : олефины = 9 : 1), высокой степени чистоты к-ты (90%), использования аппаратов для отделения к-ты. Получаемые продукты — легкий и тяжелый алкилаты, пентан, бутан, пропан; производительность 338 *м*³ алкилата в день при выходе 86%; ОЧ легкого алкилата 115, интервал выкипания 60—169°. Описываются лабор. исследования процессов алкилирования изобутана пропиленом при высоких давлениях (285—1055 *ат*) и т-ре 400°, в присутствии 1,2,3-трихлорпропана и 1,2-дихлорпропана, дегидроалкилирования ароматич. соединений (бензола, толуола) с изопарафинами в присутствии катализаторов $BF_3 \cdot H_2O$, HF, H_2SO_4, комплекса $AlCl_3 — C_6H_5 — CH_3 — HCl$. Г. Маркус

48062. **Полимеризация пропилена в присутствии кремневольфрамовой кислоты. Часть 1. Опыты в автоклаве с катализатором без носителя. Верстаппен, Уотерман** (Polymerization of propene with a silicotungstic acid catalyst. Part. I. Batch experiments with unsupported catalyst. Verstappen J. J., Waterman H. I.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 383, 343—346 (англ.)

Показано, что кремневольфрамовая к-та (I) как катализатор процесса полимеризации пропилена с целью получения тетрамеров обладает более высокой селективностью, чем фосфорная к-та. Структура димеров, тримеров и тетрамеров определялась химич. и физич. методами, в том числе методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Пропилен был приготовлен дегидратацией изопропанола над активированной Al_2O_3 при т-ре ~300° и имел чистоту 99,9%. I приготовлялась по р-ции: $12Na_2WO_4 + Na_2SiO_3 + 26HCl \rightarrow (2H_2O \cdot SiO_2 \cdot 12WO_3) \times H_2O + 26NaCl + 11H_2O$. 200 *г* пропилена подвергались полимеризации во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали объемом 500 *см*³. Активность катализатора в значительной мере зависит от т-ры его сушки. Оптимальная т-ра сушки 160—300°, при этом катализатор содержит от 2,3 до 1,5% воды. При проведении полимеризации пропилена при 150—160° в течение 1 часа в присутствии 5% по весу I достигается степень превращения 85—87% и обеспечиваются максим. выхода тримеров и тетрамеров: получено 31% тримеров (125—150°) и 28% тетрамеров (170—214°). Во фракции димеров нет углеводородов с прямой цепью, основными компонентами являются 2-метилпентен-2 (> 60%), 3-метилпентен-2 (~25%) и 2,3-диметилбутен-2 (~15%). И. Рожков

48063. **Влияние температуры и продолжительности нагревания на глубину превращения остаточных продуктов ромашкинской нефти. Сообщение 1. Сергиенко С. Р., Красавченко М. И., Пустильникова С. Д.**, Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1957, 10, 188—210

При изучении смолисто-асфальтеновых в-в, выделенных из ромашкинской нефти, установлено, что они подвергаются заметным изменениям уже при длитель-

ном нагревании при 200—260° и конц-ии этих в-в в 18—28%. Показано, что при нагревании нефтепродуктов, содержащих 20—28% смолисто-асфальтеновых в-в (отбензиненная и откеросиненная нефти и 50%-ный мазут), из ромашкинской сернистой нефти при 350° наблюдается непрерывное увеличение содержания асфальтенов до достижения 50%-ной конц-ии от суммы смолисто-асфальтеновых в-в. Дальнейшее нагревание нефтепродуктов при 450° сопровождается появлением продуктов более глубокого уплотнения и обуглероживания (карбены) за счет уменьшения конц-ии асфальтенов. О направлении качеств. изменений в составе смол в процессе разделения, окисления и нагревания можно судить по изменению характера их люминесценции. А. Вавилова

48064. **Современные достижения в производстве химикатов на базе нефти. Виссе** (Les produits chimiques fabriqués à partir du pétrole et leurs développements récents. Visser G. H.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 6, 603—611 (франц.; рез. англ., исп.)

Общий взгляд на современные процессы нефтехим. синтеза, в соответствии с природой исходного сырья. Особое внимание обращено на новые методы полимеризации этилена и получение его изотактич. полимеров. А. Некрасов

48065. **Газификация нефтяного сырья. Уотерс** (Oil gasification. Walters W. J.), Gas J., 1955, 283, № 4814, 629—632 (англ.)

48066. **Производство углеродистых огнеупоров из нефтяного кокса. Муртхи, Сингх** (Production of carbon refractories from petroleum coke. Murthy H. P. S., Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 11, A597—A602 (англ.)

48067. **Усовершенствование коксования в псевдоожиженном слое. Механический реактор с псевдоожиженным слоем. Молстедт, Мозер** (Fluid coking development: a mechanically fluidized reactor. Molstedt B. V., Moser J. F. Jr), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 21—23 (англ.)

Компанией Esso Research and Engineering Co разработан непрерывный процесс коксования остаточных нефтепродуктов в псевдоожиженном (ПО) слое с целью получения бензина, газойля и кокса. Коксование проводится в жидкой фазе. Необходимое тепло доставляется мельчайшими нагретыми ПО частицами, возникающими в процессе. Основными элементами являются реактор, снабженный исключительно эффективной мешалкой, создающей ПО слой, и печь. Перерабатываемое сырье распыляется прямо в реакторе, распределяясь в виде тонкой нагретой пленки на поверхности ПО частиц. Крекируясь, сырье испаряется и быстро удаляется из зоны коксования, что устраняет нежелательные вторичные р-ции. После отпаривания сухой кокс выводится из реактора и поступает в емкости для хранения. Приведены схемы реактора и мешалки и таблицы, характеризующие работу установки. Процесс проверен на пилотной установке; в промышленных масштабах он обещает быть еще более экономичным. А. Некрасов

48068. **Использование тепла при каталитическом сжигании отходящих газов. Кинг** (Catalytic heat recovery. King J. G.), Gas Times, 1957, 91, № 899, 60—61 (англ.)

Описано применение катализатора «Оксикат» (см. также РЖХим, 1956, 10604) для сжигания примесей, содержащихся в отходящих газах на установках в различных произ-вах и процессах. Г. Рабинович

48069. **Основы процесса очистки смазочных масел. Часть 2. Долл-Стейнберг** (Principles of refining lubricating oil. Part 2. Doll-Steinberg A.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 8, 327—331 (англ.)

Кратко изложены методы очистки смазочных масел экстрагированием фурфуролом, фенолом, хлорексом, SO_2 и указаны основы выбора р-рителей. Приведены требования к р-рителям, применяемым при депарафинизации, и отмечено, что наиболее часто применяют смесь метилэтилкетона с бензолом. Библ. 5 назв. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 5949. И. Руденская

48070. **Химическая обработка (очистка) нефтепродуктов. II. Мюллер** (Die chemische Behandlung und Fertigung der Erdölprodukte. (II). Ein Beitrag zur Erdölraffination. Müller Gerhard), Lab.-Praxis, 1957, 9, № 5, 56—58 (нем.)

Краткий обзор процессов: селективная очистка масел фурфуролом, фенолом, пропаном, жидким SO_2; каталитич. обессеривание бензинов и газов; адсорбционная очистка перколяцией и контактированием в жидкой и паровой фазах. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 5919. Г. Марголина

48071. **Процесс адсорбции с нагреванием в нижней части адсорбционной колонны для селективного удаления окклюдированной жидкости. Финдли** (Adsorption process with heating in downstream end of adsorption column to selectively remove occluded liquids. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США № 2764620, 25.09.56

При разделении смесей селективной адсорбцией недостатком метода является присутствие в адсорбенте (А), кроме выделяемой фракции, окклюдированной исходной фазы. Для получения чистого адсорбата при непрерывном процессе осуществляют контакт (в противотоке) жидкой разделяемой смеси с твердым А (окись алюминия, цеолит, глина, силикагель), поступающим в колонну сверху (жидкость подается в среднюю часть). Внизу контактной зоны спускающийся А, насыщенный адсорбатом и содержащий окклюдированную жидкость, нагревается до т-ры, превышающей т-ру основной массы А (21—38°) на 2,25—110°. Благодаря этому адсорбционная способность А уменьшается и окклюдированная жидкость вытесняется адсорбатом. Внизу из зоны р-ции выходит нагретый А, свободный от окклюдированной жидкости, через верх — рафинат. Этим методом можно выделять жидкие ароматич. углеводороды из смеси с неароматич. углеводородами (А — активированный уголь или силикагель). М. Пасманик

48072. **К вопросу депарафинизации смазочных масел карбамидом. Влияние различных растворителей и добавок на эффект депарафинизации масел карбамидом. Кузьмин С. Т., Черножуков Н. И.**, Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1958, № 1, 111—117

Показано, что наилучшими р-рителями при депарафинизации смазочных масел карбамидом (I) являются метилэтилкетон и изопропиловый спирт; ввиду дешевизны последний получил наибольшее распространение. Из применяемых активаторов заслуживают внимания метиловый спирт (II) и *н*-гептан (III). С повышением кол-ва II степень депарафинизации дистиллята увеличивается, а затем падает. При добавлении III небольшое кол-во его способствует ускорению комплексообразования, но большие кол-ва (>5%) III приводят к снижению активности р-ции. Важную роль при депарафинизации играет качество сырья. При депарафинизации легких масел получаются хорошие результаты, с повышением т-ры кипения масляных фракций, вследствие увеличения содержания в них циклич. углеводородов с цепями изостроения, эффект депарафинизации ухудшается. Двухкратная обработка дистиллята I достаточна для полного извлечения твердых углеводородов. Из резюме авторов

48073. **Установка для гидрообессеривания на нефтезаводе в Стенлоу (Англия).**— («Hydrodesulphurizer» at Stanlow.—), Inst. Petrol. Rev., 1955, **9**, № 104, 205 (англ.)

48074. **Современные установки для экстракции смазочных масел растворителями. Рейдел** (Here are some timely operating tips on solvent exctraction of lube oils. Reidel John C.), Oil and Gas. J., 1955, 54, № 4, 95—98 (англ.)

48075. **Сбор и регенерация отработанных масел.** Цихий (Racjonalna zbiórka olejów przepracowanych. Cichy Karol), Nafta (Polska), 1956, **12**, № 4, 103—104 (польск.)

Соображения по рационализации сбора и очистки отработанных смазочных масел с кратким рассмотрением способов регенерации. K. Tuszyński

48076. **Новый метод получения обезмасленного парафина. Фишер** (Try this new way to get oil-free wax. Fischer Werner), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 9, 236—238 (англ.)

Очищаемый парафин (I), диспергированный под давл. 5,27 *кГ/см²* при т-ре 60—80°, через спец. сопло, расположенное в верхней части очистительной колонны, подается в виде мельчайших капелек и, встречая поднимающийся ток воздуха, затвердевает. Крупинки I, покрытые тонкой пленкой масла (М), через воронку, охлаждаемую рассолом, попадают в смеситель. В зависимости от желаемой степени очистки (примесь М 0,5 или 0,2%) на 1 объем I добавляют 300—400 или 500—600 объемов дихлорэтана, перемешивают и подают в отстойник. I снимают сверху, М и р-ритель (Р) отводят снизу, разгоняют и Р используют снова. Для лучшей очистки I вторично смешивают с чистым Р и повторяют описанную операцию. Р настолько чист, что его непосредственно используют в первом смесителе. I центрифугируют, снова промывают охлажденным свежим Р (используя его затем во 2-м смесителе) и отгоняют остатки Р. Очищенный I содержит 0,002% дихлорэтана. По этому методу работает установка с производительностью 30—55 *т* сырья в сутки; содержание удаляемого М 5—10%. М. Пасманик

48077. **Технология производства парафина на новых заводах. Вознесенская Е. В.,** Материалы Межвуз. совещания по вопр. новой техн. в нефт. пром-сти, 1958, 2, 212—224

Показано, что для получения на новых з-дах хорошо обезмасленного парафина (П) необходимо, чтобы: 1) сырье содержало узкие дистил. фракции или широкую фракцию, не имеющую остатка, выкипающую > 500°; 2) гач содержал ⩽30—35% масла; 3) соблюдались режимы разбавления, кристаллизации, фильтрации и промывки; 4) установки по получению П были обеспечены проектным р-рителем метилэтилкетоном вместо ацетона. Произ-во П на установках новых з-дов подтвердило правильность разработанной ВНИИНП технологич. схемы (схема приводится) и возможность получения П из восточных сернистых нефтей с содержанием ~2% масла; т-ра плавления этого П 58—60° (т-ра плавления грозненского и дрогобычского П 50—54°). А. Вавилова

48078. **Приготовление битумных эмульсий, стабилизированных бентонитом. Хиггинс, Уолш** (Factors in preparing bentonitestabilized asphalt emulsions. Higgins William A., Walsh Thomas J.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 8, 1267—1270 (англ.)

С целью установления зависимости между размером частиц в эмульсии (Э) и энергией, необходимой для ее произ-ва, были поставлены опыты по приготовлению Э из окисленного нефтяного битума. Э стабилизировались бентонитом (90%-ный природный монтмориллонит). Бентонитовая суспензия 10%-ная (С) подвергалась процессу старения в течение недели и затем разбавлялась до 5%-ной конц-ии. pH С доводилась до нейтр. добавлением буферного р-ра, содержащего 8% $K_2Cr_2O_7$ и 8% CH_3COOH. Для увеличения вязкости С с 200 до 700 *спуаз* в С добавлялась конц. H_2SO_4. Нагретый до 127° битум вводился в аппарат с различной скоростью. Средний размер частиц определялся путем подсчета под микроскопом. Энергия, необходимая для создания Э, складывалась из кол-ва тепла, необходимого для подогрева битума, и кол-ва механич. энергии, необходимой для приготовления Э в аппарате. Приводятся табличные и графич. зависимости между энергией, необходимой для создания Э, и средним размером частиц и общей поверхностью, развиваемой частицами нефтяного битума. С увеличением добавления конц. H_2SO_4 вязкость Э резко возрастает до определенного предела, после которого она практически не меняется. С увеличением вязкости Э резко падает средний размер частиц. Обработка к-той бентонитовой С необходима для равномерного эмульгирования битума. Для получения Э с миним. размером частиц необходимо поддерживать т-ру в аппарате для приготовления Э выше т-ры размягчения битума. Методы подсчета среднего размера частиц и энергии, необходимой для получения Э, могут быть использованы при изучении процесса приготовления Э другими способами. Н. Лапидес

48079. **Разжиженные и расплавленные битумы. Шимон. Замечания к статье Шимона: «Разжиженные и расплавленные битумы»** (Higított és folyékony bitumenek. Simon Miklós. Hozzászólások Simon Miklós: «Higított és folyékony bitumenek» című cikkéhez), Mélyépítéstud. szemle, 1955, **5**, № 8, 347—355; № 9, 415—422 (венг.)

48080. **Действие микроорганизмов на нефтяные фракции и битумы. Берджесс** (Action of microorganisms on petroleum-asphalt fractions. Burgess S. J.), Highway Res. Board Bull., 1956, № 118, 27-48 (англ.)

Из садовой почвы были выделены культуры бактерий, способные разрушать сырую нефть, смазочные масла, вазелин, битум и различные нефтяные фракции. Легкие и средние фракции более подвержены бактериальному воздействию, чем тяжелые вязкие фракции; парафинистые фракции разрушаются быстрее ароматических. Разложение нефти бактериями — окислительная р-ция, сопровождающаяся эмульгированием, понижением pH и большим ростом колоний бактерий. Чем легче фракция нефти, тем больше поглощение кислорода; ароматич. фракции поглощают кислорода меньше, чем парафинистые. Изучалось кол-во поглощенного O_2 и выделенного CO_2 при бактериальном разложении материалов и различных углеводородов. Найдено, что отношение $CO_2:O_2$ для легких нефтей ~0,65, для различных углеводородов 0,30—0,70. Проведенное исследование по воздействию бактерий на нефтяные битумы показало, что при окислении бактериями битумные пленки твердеют, повышается т-ра размягчения. Если т-ра не превышает 21,11°, то процесс твердения пленок и поверхностного слоя протекает очень медленно. Самые устойчивые битумы подвергаются воздействию бактерий, разлагающих углеводороды, при постоянной т-ре 40°. Фактически дорожные покрытия служат 90% времени при более низких т-рах и реальная опасность разрушения возникает лишь в тропиках. В особо жестких условиях (напр., при воздействии сточных вод при т-ре 40° и выше) битумные защитные пленки быстро разрушаются бактериями. Приведен литер. обзор по воздействию микроорганизмов на нефтепродукты. А. Кузьмина

48081. **Использование природного газа в Италии. Падовани** (L'impiego dei gas naturali in Italia.

Padovani C.), Riv. combust., 1957, 11, № 6, 349—365 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Применение природного газа (ПГ) в качестве топлива вызвало усиление разведочного бурения и эксплуатации имеющихся скважин. Открытие крупных месторождений ПГ в долине По после второй мировой войны позволило включить его в главные энергетич. ресурсы страны и широко использовать вместо других отечественных или импортных топлив в качестве промышленного топлива, для получения термоэлектрич. энергии, как сырье для хим. синтезов, а также в коммунальном хозяйстве. М. Пасманик

48082. **Получение ароматических углеводородов каталитической переработкой легкого масла пиролиза этан-пропановой фракции нефтяных газов. Мамедалиев Г. М., Топчиев А. В.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1957, № 11, 57—62

Изучен процесс каталитич. переработки легкого масла (ЛМ), получаемого при промышленном пиролизе этан-пропановой фракции нефтяных газов. Показано, что основная часть непредельных углеводородов ЛМ представляет собой стирол, инден и их производные; содержание стирола во фракции ЛМ с т. кип. 140—145° превышает 90%. Найдены условия селективного гидрирования непредельных углеводородов ЛМ и дана колич. характеристика его по структурно-групповому хим. составу. При изучении процесса каталитич. переработки ЛМ над синтетич. алюмосиликатами установлено, что при 300—460° и давл. ~ 1,5—2 *атм* полная хим. стабилизация непредельных углеводородов достигается за счет р-ции перераспределения H_2; образования газов не происходит, выход катализата и кокса соответственно 93—94% и 3,5—4%. Отмечается, что смола пиролиза нефтяных газов как исходное сырье представляет значительный промышленный интерес и разработанный процесс каталитич. переработки позволит увеличить ресурсы низкомолекулярных ароматич. углеводородов. А. Вавилова

48083. **Новое в изомеризации бутана. Саманиго** (The new look in butane isomerization. Samaniego J. A.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 9, 223—225 (англ.)

Описываются улучшения, внесенные в современных установках по изомеризации *н*-C_4H_{10} в процессе Шелл. Жидкий *н*-C_4H_{10} осушают Al_2O_3 для снижения содержания воды до 0,001 вес.%, пропускают через нагреватель для повышения т-ры до 82°, скрубер с катализатором (К) в 1-й реактор (Р) (в серии три Р, снабженных мешалками). К состоит из р-ра $AlCl_3$ в $SbCl_3$ с добавлением безводной HCl. К из 3-го Р противотоком вступает в контакт с нагретой загрузкой в скруббере, при этом отделяются $AlCl_3$ и $SbCl_3$ и остается шлам нерастворимого комплекса $AlCl_3$— углеводород, который периодически вычищают со дна Р. Отношение К к углеводороду в Р равно 1. Время пребывания в Р 10—15 мин. Конверсия *н*-C_4H_{10} → изобутан составляет 55—60%. Верхняя часть Р отделена перегородкой для создания спокойной зоны отстаивания. Из 3-го Р остоявшаяся масса поступает в колонну для отделения К, который остается внизу и который перекачивают в 1-й Р. Часть обратного потока К периодически проходит через аппараты для насыщения $AlCl_3$. Изобутан отводят сверху, конденсируют и собирают. Легкие погоны, попавшие с сырьем или образовавшиеся в результате побочных р-ций, отделяют и пропускают через небольшой скруббер с насадкой, где отмывают от HCl. Жидкий изобутан частично, в виде флегмы, возвращают в колонну для улавливания К. Остальную часть освобождают от HCl, охлаждают и слегка промывают каустиком. Применение трех Р вместо одного дает возможность повысить изомеризацию с 52 до 62%. М. Пасманик

48084. **Получение ацетилена по процессу BASF. Форбат, Гафни** (Acetylene by the BASF process. Forbath T. P., Gaffney B. J.), Petrol. Refiner, 1954, 33, № 12, 160—165 (англ.)

Описание разработанного Баденской анилиновой и содовой ф-кой промышленного способа произ-ва C_2H_2 неполным окислением природного газа. В. Щекин

48085. **Растворимость ацетилена в реагирующих с ним растворителях. Мак-Киннис** (Solubility of acetylene in donor solvents. McKinnis A. C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 4, 850—853 (англ.)

48086. **Усовершенствованный одоризатор. Ньюби, Уилби** (An improved integrating odorizer. Newby A. B., Wilby F. V.), Gas (USA), 1957, 33, № 7, 59—60, 62—63 (англ.)

Описаны устройство и работа одоризатора улучшенного типа с автоматич. регулированием кол-ва подаваемого адоранта в зависимости от кол-ва одорируемого газа, проходящего по трубопроводу. Приведены схемы одоризатора и данные по эксплуатации. В. Кельцев

48087. **Развитие автоматизации и телемеханизации в газовой промышленности. Корнилов Ю. Г.** (Розвиток автоматизації і телемеханізації в газовій промисловості. Корнілов Ю. Г.), Автоматика. АН УРСР, 1957, № 3, 21—31 (укр.)

Кратко описаны особенности работы различных объектов пром-сти природных газов и связанные с этим задачи автоматизации и телемеханизации. С. Кузьменко

48088. **Индивидуальный состав и антидетонационные свойства сураханского бензина. Шуйкин Н. И., Новиков С. С., Нарышкина Т. И., Энглин Б. А.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 9, 1086—1090

Исследованием индивидуального состава бензина из сураханской отборной нефти установлено, что он состоит, главным образом, из нафтеновых и небольшого кол-ва парафиновых углеводородов, преимущественно изостроения. Сравнительно высокая сортность бензина объясняется, по-видимому, содержанием в нем относительно больших кол-в циклопентановых и циклогексановых углеводородов состава C_6—C_7. При определении моторных свойств смесей углеводородов различных классов исследуемого бензина показано, что в порядке убывания сортности эти углеводороды располагаются следующим образом: пентаметиленовые, гексаметиленовые, парафиновые. А. Вавилова

48089. **Некоторые эксплуатационные проблемы в области авиационных топлив и масел. Мак-Дугал** (Some operational problems with aviation fuels and lubricants. MacDougall D. O.), J. Soc. Licensed Aircraft Engrs, 1957, 6, № 4, 3—12. Discuss., 12—14 (англ.)

Наибольшие затруднения в настоящее время в гражданской авиации возникают в области топлив и масел для газотурбинных двигателей, а также масел для поршневых двигателей. Так, для реактивного самолета типа «Комета» IV т-ра кристаллизации топлива должна быть ниже —50°. При максим. полезной нагрузке дальность полета пассажирского самолета на топливе типа широкой фракции (JP-4) с большей весовой теплотой сгорания будет рентабельнее, чем на топливе типа керосина (JP-1), для которого повышается и пожарная опасность при полетах из-за склонности к образованию взрывоопасных пен. Наилучшими маслами для газотурбинных авиадвигателей будут синтетич. масла, с более пологой вязкостно-температурной кривой и обеспечивающие прокачку масла при т-рах на 20° ниже, чем для минер. масел. По

английской спецификации D. Eng. R. D. 2487, они так же обладают достаточной термич. стабильностью при т-рах до 280°, а в новых сверхзвуковых двигателях — до 350—400°. Основная проблема при применении минер. масел на поршневых двигателях заключается в их повышенной осадкообразующей способности. Для снижения осадкообразования в поршневых двигателях к маслам добавляют моющие присадки на основе Ва-солей, являющиеся органич. к-тами. В. Зрелов

48090. **Углеводороды фракции 85—125° бензина Юй-мэнь.** **Чжан Мин-нань, Сун Юй-жуй, Сюй Вэнь-цзюнь, Чэнь Жу-си, Ян Чжэн-юй, Гуань Дэ-шу** (Chang Ming-nan, Soong Yung-juei, Hsu Wen-tsun, Chen Ru-hsi, Yang Cheng-yu, Kwan Teh-shu), Жаньляо сюэбао, Acta focalia sinica, 1957, 2, № 3, 203—212 (кит.; рез. англ.)

Во фракции 85—125° бензина Юй-мэнь при помощи аналитич. метода, включавшего адсорбцию, каталитич. дегидрогенизацию, фракционирование и исследование спектра Рамана, найдены 52 углеводорода. Ароматич. углеводороды присутствуют в кол-ве 5,8%, в основном, толуол, в нафтенах преимущественно циклогексаны, из которых метилциклогексана 12,4% и 1,3-диметилциклогексана 7,6%, идентифицированные циклопентаны, в основном, ди- и триметилциклопентаны; *н*-парафины и изопарафины содержатся, примерно, в равных кол-вах, причем из *н*-парафинов больше всего *н*-гептана (11,4%) и *н*-октана (5,5%). А. Равикович

48091. **Влияние алкилфенолов на стабильность бензинов.** **Никсон, Майнор, Калхун** (Effect of alkyl phenols on storage and manifold stability of gasolines. Nixon A. C., Minor H. B., Calhoun G. M.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1874—1880 (англ.)

Описан простой прибор для определения склонности бензинов давать осадки при хранении и в трубопроводах в присутствии присадок алкилфенолов. При испытании 500 *мл* топлива распыливаются воздухом при соотношении 1 : 14 через горизонтальную трубку (1 × 50 *см*) со стеклянной рубашкой при постоянной т-ре 60—160°. Выходящий бензин проходит через ловушку. Скорость подачи топлива ~ 4 *мл/мин*; после израсходования топлива воздух пропускается еще 30 мин. О стабильности топлива судят по кол-ву отложений, образовавшихся в змеевике и в ловушке, подразделяя их на растворимые и нерастворимые в изопентане. З. Саблина

48092. **Перспективы производства высокооктановых автомобильных топлив.** **Бламберг** (A refinery view of tomorrow's fuels. Blumberg S. P.), Petrol. Engr., 1957, 29, № 6, C6—C11 (англ.)

Исходя из тенденций развития в США автомобильных двигателей, в которых к 1960 г. степень сжатия превысит 10 : 1, а у наиболее совершенных двигателей достигнет 12 : 1, рассматривается возможность произ-ва для них бензинов с октановым числом по исследовательскому методу 100—110. М. Павловский

48093. **О применении спирта в качестве горючего для двигателей.** **Дюмануа** (Considérations sur l'emploi de l'alcool comme carburant. Dumanois Paul), Rev. pétrol., 1956, № 986, 25—30 (франц.)

Рассматриваются возможность и целесообразность применения спирта или спирто-бензиновых смесей в качестве горючего, антидетонационные свойства и стабильность смесей, а также экономич. вопросы и практич. результаты их применения. В. Щекин

48094. **Образование осадка в дизельных топливах каталитического крекинга нефти.** **Оффенхауэр, Бреннан, Миллер** (Sediment formation in catalytically cracked distillate fuel oils. Offenhauer R. D., Brennan J. A., Miller R. C.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 8, 1265—1266 (англ.)

Неочищенные и неингибитированные дизельные топлива каталитич. крекинга нефти (ДТ) нестабильны при хранении, изменяют цвет и выделяют осадок. Изучалось влияние различных компонентов на стабильность ДТ: щел. промывкой удалялись кислые соединения и добавлялись индивидуальные в-ва. Добавление ароматич. тиолов (I) к ДТ вызывает быстрое образование осадка (ОО). Алифатич. тиолы и диарилсульфиды не вызывают ОО. Пирролы не вызывают ОО в ДТ, свободном от I, но в присутствии I увеличивают ОО. Индолы вызывают медленное ОО. Фенолы, за исключением α-нафтола, не вызывают ОО. Сульфоновая к-та (II) (которая может образоваться в ДТ при окислении I) вызывает быстрое изменение цвета и ОО в присутствии O_2. Такой же эффект имеют дихлоруксусная и трихлоруксусная к-ты. Авторы считают, что выделяющийся осадок представляет собой II, образованную при действии O_2 на I, и соединения, полученные при действии O_2 и к-т на пирролы и индолы. Осадок растворим в ацетоне, хлороформе и смеси ацетона и метанола, но не растворим в парафинах, содержит C, O, H, N и S. Большая часть S-осадка получена из I. Кислотные группы являются продуктом II. Н. Лапидес

48095. **О причинах осмоления дизельных топлив при хранении.** **Сергиенко С. Р., Галич П. Н.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1653—1660

Изучено влияние углеводородов различных классов, входящих в состав дизельного топлива (ДТ), на его осмоление при длительном (2—5 лет) хранении в условиях комнатной т-ры и при доступе воздуха. Найдено, что наиболее склонны к смолообразованию ароматич. углеводороды, выделенные из прямогонного ДТ (после двухлетнего хранения в них образовалось 6,2% смолисто-асфальтеновых в-в). Циклопарафино-, изопарафиновые углеводороды, выделенные из того же топлива, характеризуются большим индукционным периодом окисления, вследствие чего после двухлетнего хранения в них оказалось большое кол-во перекисей, но смол не обнаружено. Интенсивность смолообразования в ДТ тем ниже, чем меньше площадь контакта его с воздухом и чем реже обмен газовой фазы над ДТ. А. Вавилова

48096. **Топливо для газовых турбин военно-морского флота США.** **Кинг, Натт** (Ruels for U. S. navy gas turbines. King H. F., Nutt H. V.), Trans. ASME, 1956, 78, № 1, Sec. 1, 185—195, Discuss. 194—196 (англ.)

Несмотря на относительно низкий к. п. д. газовые турбины находят применение в военно-морском флоте США. Все типы турбин работают на дистиллятном дизельном топливе; изучается вопрос использования более тяжелых дистиллятов и остаточных топлив. Приводятся анализы и спецификации на флотское дизельное топливо и спец. военно-морское топливо (смесь тяжелых нефтяных остатков — бункерное топливо и до 40% дистиллятов). Описывается газотурбинная установка и результаты испытания на ней ряда топлив. Наибольшим нагарообразованием отличается тяжелый крекинг-дистиллят (100%) > каталитич. крекинг-дистиллят (45%) > тяжелое морское дизельное топливо (12%) > среднее морское дизельное топливо (5%) > реактивное топливо (2%). Установлено вредное влияние морской воды в дизельном топливе на коррозию деталей и заедание турбины от выкристаллизовавшихся солей. Рассматриваются результаты испытания ряда остаточных топлив на испытательной установке при т-ре от 760 до 870° и воздействие золь-

ных отложений на разные сплавы металлов и керамич. покрытия. Для флота предлагается унифицированное топливо, обеспечивающее работу паросиловых установок и газовых турбин. Дается спецификация на это топливо, характеризующееся пониженной зольностью, коксуемостью и склонностью к эмульгированию с соленой водой. Оно может представлять собой тяжелые дистилляты и смесь их с беззольными остаточными продуктами. Р. Липштейн

48097. Высокооктановый бензин из ненефтяного сырья. Паркер (High octane gasoline from non-petroleum source. Parker Phil), Internat. Oilman, 1957, 11, № 9, 296—297 (англ.)

Для получения высокооктанового бензина используется гильсонит, твердый природный углеводород типа асфальтита, который из рудника подается по трубопроводу в виде водной суспензии на нефтеочистительный з-д. Для отделения воды перед подачей в коксовальную установку в трубопровод перед разгрузкой вводят небольшое кол-во масла. Агломерированные частицы отделяют от воды фильтрованием или центрифугированием. Затем руду сушат, расплавляют, нагревая до 450° с помощью горячей нефти, идущей на повторный крекинг, и совместно с возвращаемыми фракциями подвергают замедленному коксованию. Верхний погон из установки коксования представляет собой сильно осерненный бензин. Он поступает в колонну для удаления гексана, откуда вместе с рециркулируемым H_2 подается в реакторы на гидрирование и обессеривание и последующий риформинг. Из гильсонита получается металлургич. кокс высокого качества. При суточной загрузке гильсонита 650 *т* получают 206 674 *л* бензина, 47 694 *л* фракции, возвращающейся на крекинг, и 250 *т* кокса, или (в вес. %): зеленого кокса 50, бензина 35, газа с теплосодержанием 352,8 *ккал* 15. Залежи гильсонита в Бонанзе (шт. Юта, США) определяются в 16 млн. *т*. М. Пасманик

48098. Будущее синтетических жидких и газообразных топлив. Батчелдер, Нелсон (Future of synthetic liquid and gaseous fuels. Batchelder Howard R., Nelson Harlan W.), Mech. Engng, 1956, 78, № 1, 11—14 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 5940.

48099. Исследование режима и механизма пламен горения углеводородов с азотной кислотой. Бойер, Фрибертсхаусер (An investigation of the behavior and reaction mechanics of nitric acid-hydrocarbon flames. Boyer M. H., Friebertshauser P. E. Amer. Rocket Soc. [Preprints], 1956, № 371, 19 pp., ill.) (англ.)

Исследование горения смесей углеводородов с дымящей азотной к-той (I) проводилось на лабор. приборе, позволяющем получать типичное бунзеновское пламя. Решающее влияние на режим горения смесей углеводородов с I оказывает состав топливной смеси. Максим. скорость сгорания $\sim$60 *см/сек* соответствует топливной смеси, содержащей 87% I. Этой же величине соответствуют максим. скорости газового потока, при которых возможно воспламенение и устойчивое сгорание смесей углеводородов с I как в турбулентном, так и в ламинарном потоке. Структура пламени находится в зависимости от состава продуктов сгорания (ПС). Основное место среди ПС при стехиометрич. составе и на богатых смесях приходится на долю NO, CO и CO_2. При этом NO в кол-ве 35—42% образуется за счет распада I. По мере обеднения топливных смесей содержание в ПС CO_2 растет, а CO — уменьшается. При сгорании смесей, содержащих $\sim$92% I, CO в ПС отсутствует. Среди конденсирующихся ПС, кроме воды (95%), содержатся формальдегид, нитроолефины, нитроспирты, и в меньших кол-вах нитрометан и цианид. Механизм сгорания смесей углеводородов с I связан в первую очередь с распадом I до NO_2, НО и О. За счет этих ПС происходит сгорание углеводородов, причем с НО и О образуются кислородсодержащие ПС, а с NO_2 — так же и азотистые соединения. Сжигание смесей углеводородов с I должно осуществляться при максимально возможных рабочих т-рах и давлениях. Целесообразно использование присадок, каталитически интенсифицирующих процесс сгорания. Образующиеся при сгорании нитроспирты и нитрополимеры взрывоопасны. В. Зрелов

48100. Электростатический заряд углеводородов в результате воздействия кислорода. Лутер, Хампель (Die elektrostatische Aufladung von Kohlenwasserstoffen nach Sauerstoffeinwirkung. Luther Horst, Hampel Bruno), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 5, 297—300 (нем.)

Проведено исследование электропроводности дизельного топлива, метилдодецена и додецилбензола при воздействии на них кислорода при 110°. Одновременно контролировали поглощение кислорода, кислотное число и проводили ИК-спектроскопию продуктов окисления. Показано, что продукты окисления заметно влияют на электрич. свойства исходных материалов, особенно ароматич. соединений. В течение индукционного периода заряд достигает максимума, отвечающего только началу заметного поглощения O_2, что показывает на образование первичных ионогенных в-в, не улавливаемых другими методами. Электростатич. метод исследования должен оказать существенную помощь в изучении р-ций окисления углеводородов. С. Гордон

48101. Границы взрывоопасности в топливных баках самолетов. Гуджер (Explosive limits in aircraft fuel tanks. Goodger E. M.), Petroleum, 1955, 18, № 3, 81—85, 106 (англ.)

Взрывоопасные конц-ии паров топлива в воздухе лежат в пределах 1,3—7 об. %. Для топлив, имеющих упругость паров по Рейду $\geqslant$150 *мм* рт. ст., предельная конц-ия паров может быть достигнута при 15°, для менее летучих топлив требуется более высокая т-ра. Понижение упругости паров $<$ 200 *мм* рт. ст. сближает границы взрывоопасности и при 50 *мм* рт. ст. верхняя и нижняя границы совпадают. Автором разработаны эмпирич. ф-лы расчета границ взрывоопасности для конц-ий и т-р топлив в самолетных баках. З. Саблина

48102. Смазка и износ. Тейбор (Lubrication and wear. Tabor D.), Nature, 1957, **180**, № 4600, 1448—1451 (англ.)

Обзор результатов работы Лондонской конференции по смазке и износу, состоявшейся в октябре 1955 г. На конференцию было представлено $>$100 докладов, в работе участвовали делегаты от 16 стран, в том числе от СССР. А. Равикович

48103. Гидродинамическая смазка и ее применение к конструкции подшипника. Баруэлл (Hydrodynamic lubrication and its application to bearing design. Barwell F. T.), J. Inst. Petrol., 1956, 42, № 395, 304—314. Discuss., 314—315 (англ.)

Рассмотрено применение гидродинамич. теории смазки к конструкции подшипника. Показаны ошибочные результаты, получаемые иногда при использовании некоторых положений, и затруднения в создании конструкций высокоскоростных подшипников вследствие недостаточной разработки отдельных вопросов трения, кол-ва протекающей через подшипник смазки и распределения тепла. Описаны результаты работ лаборатории механико-инженерных исследований. Р. Ошер

48104. Смазка шариковых подшипников, работающих при высоких скоростях и высоких температу-

рах, с помощью промасленных фетровых набивок. **Уайт, Суинделс, Белчер** (Oil-soaked felt-pad lubrication of ball bearings at high speed high temperature. White H. S., Swindells J. F., Belcher Harriet V.), Lubricat. Engng, 1955, 11, № 3, 182—186 (англ.)

48105. **Аналитическое исследование старения моторных масел. Марчанте, Ассом** (Indagine analitica sul deterioramento degli olii per motore. Marciante A., Assom G.), ATA, 1957, 10, № 7-8, Suppl., 435—444 (итал.)

Для определения кол-ва осадка в отработанных моторных маслах применяется центрифугирование или фильтрование р-ра масла в петр. эфире после прибавления 1—2 капель спирта для осаждения колл. частиц; определение величины частиц осадка и наличия активного детергента производится микроскопически. Для оценки коррозийности масла определяются к-ты потенциометрич. титрованием, что дает раздельно содержание неорганич. и органич. к-т. Оценка склонности к окислению производится в присутствии металлич. катализатора (медной пластинки) с регулировкой поступающего O_2. Установлено, что катализатор значительно ускоряет окисление масла с присадкой и без нее, что металлич. частицы в работающем масле ускоряют окисление и что этот процесс усиливается с удлинением пробега. Е. Покровская

48106. **Срабатываемость присадки при работе масла в двигателе. Пучков Н. Г., Боровая М. С., Белячникова Г. П., Гаврюхин В. М.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 2, 49—56

Изучена срабатываемость алкилфенольной присадки ЦИАТИМ 339 (П) в дизельном масле в зависимости от содержания S в топливе и масле, а также от условий эксплуатации двигателей ЯАЗ-204. При работе двигателя П срабатывается и металлич. ее компонент переходит в нерастворимые соединения, которые частично отфильтровываются вместе с продуктами уплотнения масла. Для установления степени и скорости срабатываемости П разработан метод раздельного определения как хим. связанного Ва в виде твердых соединений с продуктами старения масла и сгорания топлива, так и сохранившегося в П в первоначальном состоянии, растворимого в *изо*-C_8H_{18} и C_6H_6. Интенсивность процесса распада П прямо пропорциональна содержанию S в топливе, но основное снижение ее конц-ии происходит в первые 10—20 час. работы двигателя. Для снижения коррозионного износа при работе на топливе с 1% S содержание П может быть увеличено до 3%. Несмотря на то, что при этом не достигается степень износа, получаемая на малосернистом бакинском бензине, и, следовательно, вопрос о гидроочистке сернистого топлива не снимается, дальнейшее увеличение содержания П приводит к тому, что достигаемое снижение коррозийного износа перекрывается абразивным износом. При содержании S от 1 до 1,3% содержание П должно быть повышено до 5%. Э. Левина

48107. **Оксиарилстеариновые кислоты как ингибиторы окисления и коррозии. Гиссер, Мессина, Снад** (Hydroxyarylstearic acids os oxidation and rust inhibitors in lubricants. Gisser Henry, Messina Joseph, Snead Jonathan), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2001—2004 (англ.)

Конденсацией олеиновой к-ты с ароматич. соединениями в присутствии кислотных катализаторов (H_2SO_4, BF_3, $AlCl_3$) синтезирован ряд арилстеариновых к-т, которые испытаны в качестве антиоксидантов и ингибиторов коррозии на синтетич. маслах. Наилучший результат получен с оксифенилстеариновой к-той, взятой в кол-ве 2%. Е. Покровская

48108. **Присадки к смазочным маслам. Эриэс, Сакс** (Chemische Produkte als Zusätze zu Schmierölen. Aries R. S., Sachs A. P.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 11, 775—778 (нем.)

Краткий обзор присадок к смазочным маслам (депрессорных, вязкостных, противоокислительных, противокоррозионных, моющих, противозадирных). Рассматриваются свойства присадок, их назначение, а также приводятся данные о произ-ве присадок в США в 1955, 1956 и 1960 гг. А. Виппер

48109. **Влияние строения солей кислых эфиров дитиофосфорной кислоты на их активность как присадок к смазочным маслам. Санин П. И., Шер В. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 3, 38—48

Исследовалось влияние ди-*н*-бутилдитиофосфата бария (т. пл. 136, 0—138,0°), диизоамилдитиофосфата бария (т. пл. 179,0—180,0°), ди-*н*-октадецилдитиофосфата бария (т. пл. 99,0—100,0°), ди-*н*-децилдитиофосфата бария (т. пл. 67,0—68,0°), ди-(2-гептилундецил)-дитиофосфата бария (т. пл. ~165°), ди-*н*-бутилдитиофосфата никеля (т. пл. 16,0—16,5°), диизоамилдитиофосфата никеля (т. пл. 23,5—24,5°), ди-*н*-децилдитиофосфата никеля (т. пл. 20,0—21,0°), ди-*н*-октадецилдитиофосфата никеля (т. пл. 50,5—51,5°), ди-*н*-октадецилдитиофосфата калия (т. пл. 165,0—167,0°), ди-сульфидов: $(C_4H_9O)_2PSS—SSP(OC_4H_9)_2$ (маслообразная не перегоняющаяся в вакууме жидкость d_4^{20} 1,1151, $n^{20}D$ 1,5267) и $(C_{18}H_{37}O)_2PSS—SSP(C_{18}H_{27}O)_2$ (кристаллич. в-во желтоватого цвета) и ди-*н*-октадецилфосфата бария (т. пл. ~ 200°) на моющие, коррозионные свойства, термоокислительную способность масел и т-ру их застывания. Исходным в-вом для получения присадок служили кислые эфиры дитиофосфорной к-ты, получаемые взаимодействием соответствующих спиртов с декасульфидом фосфора. Для испытания было взято эмбенское масло МС-20 (вязкость при 50° 148 *сст*, т. заст. —14°), в котором при 50° в течение 30 мин. растворялись исследуемые в-ва до конц-ии 1,5%. Все синтезированные диалкилдитиофосфаты обладают моющими свойствами, которые улучшаются с увеличением мол. веса радикала; дисульфиды моющими свойствами не обладают. Все никелевые и растворимые в масле высокомолекулярные бариевые соли диалкилдитиофосфатов, а также дисульфиды обладают высокой и практически одинаковой антикоррозионной активностью, снижая коррозийность масла МС-20, определяемую по ГОСТу 5162-49 с 46,0 *г/м²* до нескольких граммов. Диалкилдитиофосфат бария снижает т-ру застывания этого масла с —8 до —55°. Э. Левина

48110. **Укрупненная лабораторная установка и синтез антиокислительной и антикоррозийной добавки. Мосурский** (Aparatura ćwierćtechniczna do syntezy dodatku antyutleniającoantykorozyjnego. Mosurski Henryk), Nafta (Polska), 1957, 13, № 9, Biul. Inst. naftowego, 6 (польск.)

В реактор, нагреваемый на масляной бане с электрообогревом, вводят 3 *кг* скипидара (I) и 1,5 *кг* смазочного масла Люкс-7 (II). При перемешивании при т-ре ~110° добавляют р-р 1,2 *кг* P_2S_5 в 1,5 *кг* II в течение 40—60 мин.; продолжая перемешивание, нагревают 1 час при т-ре ~150°. По окончании р-ции обогрев выключают, при т-ре ~100° добавляют 0,5% отбеливающей земли, перемешивают 20 мин. и фильтруют. Р-р ингибитора в избытке I или бензина выливают в котел, нагреваемый на масляной бане, и при 150° и давл. 5—10 *мм* рт. ст. I и бензин отгоняют. Производительность 5,75—6,00 *кг* продукта за цикл. В установке применено автоматич. регулирование обогрева. Испытание корродирующего действия по

Пинкевичу: II без ингибитора 65,15 *г/м²*, масла с 0,2% добавки 13,25 *г/м²*. З. Рачинский

48111. **Структура мыльных загустителей в консистентных смазках. Форстер, Колфенбак, Лиленд** (Fibers, forces and flow. Forster E. O., Kolfenbach J. J., Leland H. L.), NLGI Spokesman, 1956, 20, № 3, 16—18, 21—22 (англ.)

Приведены рентгенограммы металло-стеаратов и их расшифровка. В. Синицын

48112. **Использование техники аэрогелей для исследования структуры консистентных смазок. Макклеллан, Кортес** (Use of aerogels for examining structure of lubricating grease thickeners. MacClellan A. L., Cortes J.), NLGI Spokesman, 1956, **20**, № 6, 12—16 (англ.)

Проведено электронномикроскопич. исследование минер. загустителей смазочных масел и мыл без нарушения их структуры, с использованием техники получения аэрогелей. В. Синицын

48113. **Двусернистый молибден как присадка к маслам для двигателей внутреннего сгорания. Винклер, Шмидт** (Molybdändisulfid und die Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen. Winkler, Schmidt), Betriebs-Ökonom, 1957, **10**, № 7, 335—342 (нем.)

Рассматриваются вопросы, связанные с применением MoS_2 в качестве присадки к моторным маслам для улучшения эксплуатационных свойств последних. Б. Энглин

48114. **Растворимость и вязкостные характеристики смесей смазочных масел и фреона — «13» («115»). Олбрайт, Манделбаум** (Solubility and viscosity characteristics of mixtures of lubricating oils and «Freon-13» of «115». Albright L. F., Mandelbaum A. S.), Refrig. Engng, 1956, **64**, № 10, 37—47, 106 (англ.)

Изложены результаты исследования различных фреонов; вязкости смазочных масел и фреона «11», «12», «21», «113», («114») и растворимости фреона «12» в масле как функции давления и т-ры. Р. Ошер

48115. **Применение дифениламина для отличия закачанной в скважину нефти от природной нефти. Перебаскин** (Empoi de la diphénylamine pour distinguer l'huile injectée du pétrole brut rencontré dans un sondage. Perebaskine V.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 12, 1571—1572 (франц.)

В 1000 ч. закачиваемой нефти растворяют 1—2 ч. дифениламина (I). Для обнаружения **I** 1 *мл* извлеченной из породы нефти заливают в небольшую пробирку и осторожно по стенке подливают, избегая смешение, 1 *мл* 50%-ной H_2SO_4, которая образует нижний слой. Через минуту подливают таким же образом 5—6 капель 1%-ного р-ра $NaNO_2$, который образует слой между нефтью и H_2SO_4. При наличии **I** на границе между H_2SO_4 и р-ром $NaNO_2$ образуется голубое окрашивание. Метод с успехом применяется несколько лет при разведке на нефть. А. Равикович

48116. **Адсорбция углеводородов и хроматографическое разделение их смесей и нефтепродуктов. Киселев А. В., Михайлова Е. А.** В сб.: Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. М., АН СССР, 1957, 35—60

Обзор. Библ. 69 назв. А. В.

48117. **Определение азота пиррольных соединений в дистиллятах нефти. Мус, Уэйсс** (Determination of pyrrolic nitrogen in petroleum distillates. Muhs M. A., Weiss F. T.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 259—266 (англ.)

Исследованы условия колич. спектрофотометрич. определения N в пирроле, индоле и их производных, содержащихся в дистиллятах нефти. Навеску образца 0,01—10 *г*, растворенную в 25—40 *мл* *н*-C_7H_{16}, свободного от пиррола и олефинов, энергично встряхивают 10 мин. с 5 *мл* 1%-ного р-ра *n*-диметиламинобензальдегида в х. ч. 85%-ной H_3PO_4, прибавляют 50 *мл* CH_3COOH и встряхивают еще 5 мин. Верхний слой переливают в колбу на 100 *мл* и доливают до метки CH_3COOH. Ультрафиолетовый спектр снимают через 10 мин. в интервале 530—570 *мμ*, с кюветой 1 *см*. Определению мешают меркаптаны, ароматич. амины, фенолы и олефины. Неуглеводородные примеси удаляют кислотной или щел. экстракцией, олефины — пропусканием смеси через 15-*см* колонку с флорисилом и последовательно элюируют 50 *мл* *н*-C_7H_{16}, 75 *мл* C_6H_6 и изопропанолом до вытеснения C_6H_6. Для исследования берут бензольную фракцию. Одновременно проводят слепой опыт с 5 *мл* 85%-ной H_3PO_4. Кол-во пиррольного N вычисляют по ф-ле: $N = 1{,}4 \times 10^6 (A)/(W)\cdot(A) \times 10^{-4}\%$, где A — общая абсорбция минус абсорбция слепого опыта для соответствующей длины волны, W — вес образца, взятого на определение, a — мол. абсорбция для данной длины волны. Относительная ошибка определения ±2—4%. Метод проверен на 11 индивидуальных соединениях и их смесях. Карбазол этим методом не определяют. Е. Безингер

48118. **Расчет октановых чисел бензиновых смесей. Шейн, Мрстик** (Calculating gasoline blend octane ratings. Schoen W. F., Mrstik A. V.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1740—1742 (англ.)

Описан метод вычисления октанового числа смесей бензинов каталитич. крекинга, прямой гонки, термич. крекинга и реформинга, полимербензинов и алкилатов как чистых, так и этилированных. Е. Соколова

48119. **Ламповый метод (фирма Эссо) определения серы. Хейл, Куайрам, Мак-Даниэл, Стрингер** (Esso lamp method for sulfur. Hale C. C., Quiram E. R., McDaniel J. E., Stringer R. F.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 383—388 (англ.)

Для определения содержания общей S в нефтепродуктах ламповым методом предлагается применять лампочки различных конструкций в зависимости от характера исследуемого нефтепродукта (сжиженные газы, бензины, газойли, различные нефтяные фракции и пр.). При содержании > 0,1 *мг* S в р-ре и абсорбера после сожжения навески (30%-ная H_2O_2, разб. в соотношении 1 : 10) применяют кондуктометрич. метод; при кол-вах < 0,1 *мг* S — нефелометрич. метод; в случае присутствия в испытуемом образце $(C_2H_5)_4Pb$ или в-в, образующих к-ты, при кол-вах > 3,0 *мг* употребляют гравиметрич. метод, а при содержании < 3,0 *мг* S — нефелометрич. метод. Исследования, проведенные в ряде лабораторий, показали, что среднеквадратичная погрешность кондуктометрич. и гравиметрич. методов при 0,01—1% S составляет 0,0008—0,015, а у нефелометрич. метода при 5—500 γ/мл S погрешность составляет 1.1—12. Т. Леви

48120. **Зависимость между показателем x в формуле $\lg V = A/T^x + B$ и структурой насыщенных фракций минеральных масел. Корнелиссен, Уотерман** (Relation between the exponent x in the formula $\log V = A/T^x + B$ and the structure of saturated mineral oil fractions. Cornelissen J., Waterman H. I.), Fuel, 1956, **35**, № 4, 433—436 (англ.)

На основе ф-лы $\lg V = A/T^x + B$ (V — кинематич. вязкость, T — т-ра в °C, A, B и x — постоянные), характеризующей вязкостно-температурную зависимость фракций минер. масел (ФМ), и по данным V ряда гидрированных ФМ известного состава разработан график (приводится) для определения в гидрированных или насыщ. ФМ числа нафтеновых колец в молекуле по значениям x и $n^{20}D$. См. РЖХим, 1956, 57439. А. Равикович

48121. **Скорость окисления консистентных смазок, нанесенных на изделия. Мартынов В. М., Не-**

вости нефт. техн. Нефтепереработка, 1957, № 8, 18—20

На основании лабор. исследований разработан метод ускоренного определения глубины окисления смазок (С) при длительном хранении на изделиях. Испытуемую С, нанесенную тонким слоем на металлич. поверхность, выдерживают при повышенной т-ре в среде, воспроизводящей условия хранения в эксплуатации, а затем анализируют на содержание свободных к-т. Толщину слоя С и характер металлич. поверхности подбирают в зависимости от условий применения данного вида С, т-ру и продолжительность выдержки — в зависимости от свойств С и сроков хранения С в эксплуатационных условиях. Приведено ур-ние для расчета продолжительности испытания С при повышенных т-рах. А. Вавилова

48122 Д. Коллоидная **растворимость углеводородов в водных растворах эмульгаторов в зависимости от природы углеводородов и эмульгаторов и концентрации последних. Ли Чжи фэнь,** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

48123 С. Продукты **нефтепереработки. Бензины для двигателей** (Przetwory naftowe. Paliwa silnikowe benzynowe). Польск. стандарт С-96025, 1956 (польск.)

48124 С. Продукт **нефтепереработки. Бензин для лаков** (Przetwory naftowe. Benzyna do lakierów (Benzyna lakowa). Польск. стандарт С-96023, 1956 (польск.)

48125 С. Продукты **нефтепереработки. Машинные масла** (Przetwory naftowe. Oleje maszynowe). Польск. стандарт С-96071, 1955 (польск.)

48126 С. Продукты **нефтепереработки. Машинные смазочные масла** (Przetwory naftowe. Oleje maszynowe natłuszczane). Польск. стандарт С-96074, 1956 (польск.)

48127 С. Продукты **нефтепереработки. Смазки для холодильных вальцев** (Przetwory naftowe. Smary do walców zimnych). Польск. стандарт С-96139, 1957 (польск.)

48128 С. Нефтепродукты. **Смазка эмульсионная** (Emulgační tuk). Чехосл. стандарт 656960, 1957 (чешск.)

48129 С. Сжиженные **углеводородные газы. Определение содержания сероводорода** (Obsah sírovodíku). Чехосл. стандарт 656147, 1957 (чешск.)

48130 С. Минеральные **масла. Определение кокса по Конрадсону** (Přístroj ke stanovení conradsonova karbonisačního čísla). Чехосл. стандарт 656207, 1956 (чешск.)

48131 С. Нефтепродукты. **Метод определения способности смазочного материала сохранять слой на поверхности металла** (Zkouška na stálost ochranné vrstvy). Чехосл. стандарт 656324, 1957 (чешск.)

48132 С. Продукты **нефтепереработки. Определение температуры каплепадения методом Уббелоде** (Przetwory naftowe. Pomiar temperatury kroplenia metoda, Ubbelohde'a). Польск. стандарт С-04020, 1957 (польск.)

48133 С. Определение **зольности в консистентных смазках** (Obsah popela Způsobem přímým a způsobem siranovým). Чехосл. стандарт 656308, 1957 (чешск.)

48134 П. Подземная **система хранения. Хантер** (Underground storage system. Hunter Loy R.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2749714, 12.06.56

Предложена подземная система хранения для сжиженного нефтяного газа, имеющая каверну (К) для хранения. От поверхности земли до области, примыкающей к К, простирается вертикальная скважина (С). С связана туннелем с нижней частью К. В С зацементирована металлич. обсадная труба (Т). Верхний конец Т слегка возвышается над верхней частью К. Часть С, находящаяся над Т, непосредственно связана с атмосферой. Верх Т закрыт металлич. крышкой. Предусмотрено устройство для подачи жидкости (Ж) с целью хранения в К. Через С вниз проходит трубопровод — от верхней части С до места, находящегося ниже уровня нижней части К. У нижнего конца трубопровода находится насос, предназначенный для удаления Ж с низа С и подачи на поверхность. В С может находиться поплавковый указатель уровня, показывающий уровень Ж в С, а следовательно и в К. Описываются варианты устройства подземной системы хранения. Приведены 4 схемы. М. Павловский

48135 П. **Сложные эфиры поликарбоновых кислот и оксипропилсульфонамидов. Де-Гроте** (Polycarboxy acid esters of oxypropylated sulfone amides. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2743292, 24.04.56

Как деэмульгаторы для разрушения нефтяных и водно-масляных эмульсий применяются гидрофильные в-ва с ф-лой вида: $(HOOC)_{n''}RC(O) - (OH_6C_3)_n - N(=SO_2R')(C_3H_6O)_{n'} - C(O)R(COOH)_{n''}$, где R' — радикал моноциклич. ароматич. соединения, содержащего С, Н и одну эфирную О-связь (или без такой связи), причем число атомов С в одной цепи не должно превышать 7, напр. фенил, n и n' — целые числа, сумма которых от 15 до 80, n'' — 1 или 2, R — радикал поликарбоновой к-ты $(HOOC)R(COOH)_{n''}$, алициклич. или карбоциклич., состоящей из С, Н и О и содержащей не более 8 атомов С (фталевой, малеиновой, щавелевой, цитраконовой или дигликолевой). Указанные в-ва получаются при частичной этерификации поликарбоновой к-ты (ПК) смесью родственных двухатомных спиртов (ДС), получаемой путем оксипропилинирования сульфонамида. Общая ф-ла ДС $(R'')(R''')S(O_2)R'$, где R'' и R''' — $H(OH_6C_3)_n$— и $H(OH_6C_3)_{n'}$— (или Н). ДС должны быть нерастворимы в воде и растворимы в керосине. На 2 моля ПК при этерификации берется 1 моль ДС. Пример. (*кг*) 3,2 бензолсульфонамида и 0,34 NaOH (катализатор) загружены в автоклав (А), снабженный мешалкой на 150—350 об/мин. А продут N_2 закрыт, нагрет до 104—107° и при этой т-ре и давлении не выше 2,5 *ати* добавлено 25,4 окиси C_3H_6 в течение 4 час. К части полученного ДС, 18,5, без добавки NaOH и в тех же условиях добавлено еще 10,3 окиси C_3H_6 в течение 1,5 часа. Подобная операция повторена еще 3 раза. ДС имели мол. веса согласно гидроксильным числам и теоретич.: после 1-го опыта > 1330 и 1395, 3-го 2310 и 3335, 5-го 2600 и 7015. ДС после 1-й и 2-ой операции были нерастворимы, 3—5-ой растворимы в керосине. Расчет при этерификации кол-ва ДС производился по гидроксильному числу. ДС нейтрализовался HCl-к-той, отстаивался, фильтровался, обезвоживался перегонкой с ксилолом, разбавлялся ксилолом, декалином или нефтяным р-рителем до 45%, к нему добавлялась ПК или ее ангидрид и смесь кипятилась с обратным холодильником, без или с катализатором, напр. HCl, и с удалением образующейся H_2O до завершения этерификации. А. Равикович

48136 П. **Обойма с набивкой. Льюис, Кокс** (Repack cartidge. Lewis Warner, Sr, Cox Jasper P.) [Warner Lewis Co.]. Пат. США 2747684, 29.05.56

Конструкция обоймы с сменной набивкой для горизонтальных нефте- и газосепараторов. Набивка зажата между двумя решетками, наружный диаметр которых равен внутреннему диаметру аппарата. Сжатие набивки при работе устраняется продольными жесткими расчалками между решетками. Для смены набивки сепаратор имеет съемное днище. С. Розеноер

48137 П. **Метод перегонки нефтепродуктов. Крафт** (Method for distilling oils. Kraft Weaton W.) [The Lummus Co.]. Пат. США 2736688, 28.02.56

Метод фракционной перегонки углеводородной смеси, позволяющий регулировать начало кипения головного продукта (керосина) и конец кипения боковых погонов, включает 2 ступени фракционировки. Нагретая исходная смесь разделяется в первой ректификационной колонне (работающей при давлении не свыше 7 *ат*) на головной погон (легкий бензин), боковые погоны с регулируемым концом кипения (легкий и тяжелый лигроин) и остаток, причем углеводороды с пределами кипения верхнего и боковых погонов не полностью удаляются из остатка. Остаток внизу колонны отпаривается острым водяным паром. Часть остатка циркулирует через выносной рибойлер. Другая часть остатка проходит через подогреватель и поступает во вторую колонну (работающую при атмосферном давлении). Снизу второй колонны, после отпарки острым водяным паром, выводится конечный остаток требуемых качеств. Нижний боковой продукт колонны — газойль. Верхний боковой погон второй колонны (керотин) делится на два потока. Один поток, пройдя через выносной стриппинг, выводится как готовый продукт. Второй поток охлаждается в холодильнике и подается на верхнюю тарелку в виде циркулирующего орошения, снижая паровую нагрузку верха колонны и регулируя кол-во отбираемого головного продукта, который содержит часть керосина и полностью включает более легкие углеводороды, которые находились в загрузке второй колонны. После конденсации этот продукт частично выводится из системы, а частично возвращается в промежуточную часть первой колонны, в кол-ве, не превышающем 2% исходного сырья. Преимущества предлагаемой схемы, по сравнению с пат. США 2149058 — большая четкость фракционировки в первой колонне, при сохранении ее размеров и при значительном снижении тепловых затрат на процесс в целом. С. Розеноер

48138 П. Метод и аппарат для распыления углеводородного сырья при конверсии его в подвижном слое гранулированного вещества. Боулз (Method and apparatus for spraying a hydrocarbon feed oil in a moving bed hydrocarbon conversion system. Bowles Vernon O.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2760915, 28.08.56

Непрерывный процесс конверсии жидкого углеводородного сырья (С) ведут в опускающемся плотном слое (ПС) нагретого гранулированного в-ва (ГВ). Аппарат представляет вертикальную камеру (К), сверху которой ГВ вводят и снизу выводят. В нижней части К находится ПС. По периферии верхней части К расположены распыливающие С сопла (РС), равномерно и на одном уровне так, что конуса распыления (хотя бы частично в жидком виде) направлены наклонно вниз внутрь К и встречают поверхность ПС, не доходя до стенки К. Поступившее в К горячее ГВ проходит ряд каналов, нижние концы которых находятся выше РС и расположены в горизонтальном сечении К по группам в виде дуг окружности, каждая из которых окружает одно РС. ГВ падает из каналов на ПС, образуя ряд завес вокруг РС, каждая из которых пересекает конус распыления С. Уровень ПС поддерживают на нужном расстоянии ниже РС путем регулирования кол-ва ГВ, падающего через каналы, что может быть осуществлено горизонтальными заслонками, по одной на каждую дугу каналов, передний край которых имеет такую форму, что при движении к центру К заслонка закрывает все бо́льшее кол-во каналов в дуге. Продукты конверсии выводят снизу К. Приложена схема аппарата. А. Равикович

48139 П. Процесс конверсии углеводородов и катализатор. Аттейн, Хендрикс, Хафман (Hydrocarbon conversion process and catalyst. Attane Edward C., Jr, Hendricks Grant W., Huffman Hal C.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2760907, 28.08.56

Предлагается процесс каталитич. разложения минер. углеводородного масла, для чего углеводороды доводят до т-ры 260—815° в присутствии H_2 и катализатора (К). При обессеривании процесс ведут в интервале т-р 315—538° и давлении от атмосферного до 351,5 *кг/см²*; при дегидрогенизации т-ра должна быть 370—650° и давл. 3,5—70,3 *кг/см²*; при денитрировании 370—538° и 3,5—703 *кг/см²*. К состоит из носителя (соосажденных Al_2O_3 и силикагеля, содержащих 1—15% SiO_2, или активированной Al_2O_3), < 0,05 вес.% связанного F или Cl, 2—25% окиси Mo в пересчете на MoO_3 и 0,5—12% окиси металла (Fe, Ni или Co). К приготовляют пропитыванием носителя водн. HF или HCl, которой дают стечь, высушивают без промывки и прокаливают при т-ре 427—650°. Затем пропитывают водорастворимым соединением Mo и Fe, Ni или Co и снова прокаливают К для активирования его и разложения солей металла до соответствующих окислов. Импрегнирование К может быть произведено и в обратном порядке: сначала окиси Mo и другие металлы (или только Mo), а затем галоидосодержащие к-ты. Опыты, проведенные с применением такого К, показали, что добавление 0,2 вес.% F к молибдату кобальту улучшило октановое число на 8,5 и повысило выход ароматики с 37 до 48 об.%. М. Пасманик

48140 П. Процесс конверсии углеводородов в присутствии гранулированного твердого тела. Боуэн (Addition granular solids to a hydrocarbon conversion system. Bowen Frank W.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2760914, 28.08.56

Конверсию углеводородов осуществляют в подвижном слое гранулированного твердого тела (ГТ) в процессе и аппарате с системой циркуляции ГТ. Поток ГТ падает в конверсионном сосуде (КС) и в регенерационном сосуде (РС) и на отдельных участках транспортируется подъемником из КС в РС и из РС в КС. Часть циркулирующего ГТ направляется в отсеивающий сосуд (ОС), в верхней, отсеивающей зоне которого отдувается поднимающимся потоком газа, уносящим истертые частицы ГТ. Поток отсеянного ГТ проходит затем нижнюю, приемную зону ОС в виде плотного слоя (ПС), выводится из ОС и соединяется с основным циркулирующим потоком ГТ. Усовершенствование предусматривает более равномерный и постепенный нагрев добавляемого в систему свежего ГТ для уменьшения потерь им прочности при нагреве. В схеме трубопровод (Т), по которому часть циркулирующего ГТ поступает в ОС, имеет на входе в ОС ограничитель для ГТ, падающего в верхнюю зону ОС. Выше ограничителя от Т отходит обводный трубопровод (ОТ), нижний конец которого находится в приемной зоне ОС, так что часть (меньшая) ГТ, идущего по Т, поступает непосредственно в ПС. При опускании верхнего уровня ПС ниже нижнего конца ОТ выходное отверстие ОТ выходит из ПС и через ОТ начинает проходить большее кол-во ГТ, благодаря чему автоматически поддерживается уровень ПС. Свежее ГТ из загрузочного бункера по трубопроводу, нижний конец которого (может иметь конусное расширение) находится в ПС, ниже конца ОТ, поступает в ПС, где смешивается с горячим циркулирующим ГТ. Значительная часть трубопровода свежего ГТ может проходить в ОС, благодаря чему свежее ГТ будет нагреваться до поступления в ПС. Так как свежее ГТ смешивается в ОС только с частью циркулирующего горячего ГТ, то его нагрев в ОС меньше конечного. Приводятся схемы процесса и устройства ОС. А. Равикович

48141 П. Процесс переработки углеводородов с предварительным удалением азота путем адсорбции. Кей, Хендрикс, Хансон (Hydrocarbon conver-

sion process, including preliminary nitrogen removal by adsorption. Kay Nicholas L., Hendricks Grant W., Hanson Ross A.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2744053, 1.05.56

Предложен процесс каталитич. конверсии дистиллята (Д) минер. масла, кипящего < 370° и содержащего 0,01—5,0 вес.% N в виде органич. оснований. Компактный слой гранулированного катализатора (К) движется через относительно холодную сорбционную зону (ЗС), затем через зону регенерации (ЗР), где К подвергается регенерации выжиганием и нагревается до т-ры не ниже т-ры зоны конверсии (ЗК). Регенерированный К разделяется на 1-й и 2-й потоки. 1-й поток К проходит через зону охлаждения, затем через ЗС. 2-й поток К проходит через относительно горячую ЗК и затем через ЗС. Пары Д контактируют сначала в противотоке с суммарным потоком К в ЗС при т-ре, превышающей точку выкипания 90%-ного Д на 5—111°, при давлении от атмосферного до 7,0 *кг/см²* и при регулируемой скорости потока, обеспечивающей соотношение К : сырье от 0,1 до 20,0. Благодаря этому происходит сорбция большей части азотистых оснований (АО) на К и не происходит сколько-нибудь существенной конверсии. Д со сниженным содержанием N выводится из ЗС и контактирует в противотоке со 2-м потоком К в ЗК при 398—537°, причем происходит значительная конверсия Д. Т-ра ЗС меньше т-ры ЗК по крайней мере на 55°. К состоит по крайней мере из одного адсорбирующего окисла: напр. SiO_2, Al_2O_3, природных глин. ЗР может быть разделена на 2 зоны: в 1-й окисление отсутствует, происходит десорбция N-соединений; во 2-й происходит выгорание кокса и тяжелых смол из К. Соотношение К : Д в ЗС может составлять от 0,5 до 10,0. Конверсия заключается либо в крекинге Д, кипящего < 370° и содержащего 0,1—5,0% N в виде АО (т-ра в ЗС ⩽ 398°), либо в обессеривании бензиновой фракции (Б), кипящей < 204° и содержащей 0,01—5,0% N в виде АО, либо в реформинге Б для улучшения октанового числа бензина. Приводятся примеры переработки N-содержащих Д, 2 схемы и их описание. М. Павловский

48142 П. Конверсия углеводородов. Марисик, Хенниг (Hydrocarbon conversion. Marisic Milton M., Hennig Harvey) [The Pure Oil Co.]. Пат. США 2764622, 25.09.56

При термич. конверсии углеводородов C_2—C_5 (крекинг, дегидрогенизация, полимеризация) предлагается добавление 1—10 вес.% парафинового, при обычной т-ре жидкого и легко крекирующегося углеводорода со следующей характеристикой: отношение корня кубического из средней молярной т-ры кипения в градусах Ранкина к уд. весу углеводорода (коэф. UOP) не менее 12, анилиновая точка не менее 65,5°, в молекуле содержится минимум C_7. Это может быть легкоплавкий нефтяной парафин. Для получения олефинов процесс ведут при 760—815°, давл. 7,03—21,09 *кГ/см²* в течение 0,7—1,3 сек. В случае C_2H_4 процесс идет при т-ре 804°, давл. 0,98 *кГ/см²* в течение 1 сек. При полимеризации т-ра поддерживается на уровне 482—621°, давл. 4,2—210,9 *кГ/см²*, время р-ции не менее 1 мин. При переработке жидкого углеводорода, кипящего в пределах выкипания бензина, процесс ведут при т-ре 565—593°, давл. 84,36 *кГ/см²*, времени р-ции > 1 мин. Сравнительные данные показали, что, напр., при крекинге C_3H_8 (т-ра 704°, давление атмосферное, время р-ции 1 сек.) добавление 3,1 вес.% *н*-октана вызывает повышение выхода C_2H_4 на 2,6%, а добавление такого же кол-ва легкоплавкого парафина — на 12,3%. При дегидрогенизации C_2H_6 выход C_2H_4 при добавлении 2% легкоплавкого парафина повышается на 8,9%. М. Насманик

48143 П. Получение высокоразветвленных алифатических углеводородов. Бенойт (Preparation of highly granched. aliphatic hydrocarbons. Benoit George J., Jr) [California Research Corp.]. Пат. США 2759031, 14.08.56

Высокоразветвленные алифатич. углеводороды (ВАУ) с высоким октановым числом получают при нагревании одного или нескольких низкомолекулярных парафиновых углеводородов (НПУ), напр. C_3H_8 и *изо*-C_4H_{10}, в присутствии одной из перекисей (П) — диалкилпероксида, алкил-гидропероксида или ацил-пероксида, напр. ди-*трет*-бутил-пероксида (I), при т-ре 66—204°, достаточной для разложения П. На (молей) I НПУ можно брать 0,02—0,5 П. Пример. (в *г*) 100 I, 300 C_3H_8 и 300 *изо*-C_4H_{10} нагревали 12 час. при перемешивании в автоклаве из нержавеющей стали при 149° и 77 *ати*. Получили 146 жидкого продукта, который промыли H_2O, высушили над K_2CO_3 и перегнали на зигзагообразной колонке длиной 46 *см* при коэф. орошения 9 : 1. Получили 16 ВАУ с т. кип. 68—106° (C_6—C_8), в том числе 6 триптана. А. Равикович

48144 П. Метод подачи газообразных углеводородов в движущийся слой в процессе конверсии углеводородов. Халик (Method of feeding gaseous hydrocarbons in a moving bed hydrocarbon conversion process. Halik Raymond R.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2773016, 4.12.56

Предлагается непрерывный процесс конверсии высококипящих испаренных углеводородов (I) в низкокипящие в присутствии компактной движущейся колонки гранулированного контактного материала (II). В нижней части зоны конверсии находится компактная колонка II, в верхней части газовое пространство, выше — зона смешения, куда самотеком поступает 75% от кол-ва II, необходимого для р-ции при т-ре, близкой к т-ре конверсии. I подаются в зону смешения при т-ре, отличающейся от т-ры II не менее, чем на 27,5°. На пути I и II установлены перегородки, способствующие улучшению смешения. I можно подавать также в виде двух наклонных потоков. После окончательного смешивания разница в т-рах I и II составляет не более 5,5°. Далее смесь опускается на колонку II (движение происходит по всему ее поперечному сечению), I проходит через нее, причем осуществляется желаемая конверсия. Продукты р-ции и II выводят из нижней части зоны конверсии. Если II является катализатором, его т-ра колеблется в интервале 482—677°; если он служит носителем тепла для термич. крекинга или коксования, его т-ра может доходить до 927°. При каталитич. конверсии I вводят при т-ре 343—482°, при термич. конверсии — 538—629°. При некоторых процессах целесообразна т-ра 121 и даже 38°. Отношение II к I рекомендуется 0,5—20 : 1 (вес. ч.). Скорость подачи I 1,52—45,7 *м/сек*, предпочтительно 7,6—24,4 *м/сек*. Зона смешения должна быть на 1,5—6 *м* выше уровня колонки II во избежание уноса и завихрения II. М. Пасманик

48145 П. Метод и аппарат для транспорта частиц катализатора при каталитической конверсии углеводородов. Гуала (Particle transporting method and apparatus for use in the catalytic conversion of hydrocarbons. Guala John R.) [Gulf Oil Corp.]. Пат. США 2767127, 16.10.56

Предлагается метод и аппарат для транспорта [поднятия током инертного газа крупнозернистых частиц катализатора (К) (в частности в каталитич. крекинге) размером 2—12 меш с включением до 25—50% мелких частиц. Частицы регенерированного К из регенератора подают в аппарат для подъема вверх током газа. Перед поступлением в реактор их отделяют от мелких частиц. Аппарат состоит из 2 резервуаров (Р). Нижний оборудован штуцерами для подачи частиц и газа. В него из верхнего Р опускают 2 концентрич. трубы (Т), причем у выхода Т большего размера суживается

до диаметра меньшей, а затем расширяется, образуя воронку. По внутренней Т поднимаются вверх частицы К с газом и крупные частицы выводятся в реактор, а мелкие падают по внешней Т в нижний Р, образуя вокруг меньшей Т затвор, так что частицы К могут подниматься только по внутренней Т. В верхнем Р для регулирования скорости отделения крупных частиц К имеется спец. приспособление. М. Пасманик

48146 П. Способ каталитической переработки углеводородов и катализаторы для него. Гослен (Procédé de traitement catalytique des hydrocarbures et catalyseurs pour la réalisation de ce procédé. Gosselin A.) [Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques)]. Франц. пат. 1127494, 17.12.56

Способ предназначается для получения из углеводородов этилена (I) или богатого городского газа и заключается в крекинге углеводородов в паровой фазе с катализатором (К), состоящим из смеси не восстанавливающихся и не обладающих дегидрогенизирующим действием окислов металлов. К также не должен содержать металлов и восстанавливаемых окисей, но может включать несколько окисей щел.-зем. металлов групп Се, Zr и Si, напр. К представляет прокаленные гранулы из смеси ZrO_2, MgO и циркона. Крекинг ведут при большой объемной скорости и умеренных т-рах. При этом сильно снижается образование циклич. соединений, смолистых и углеродистых в-в. При наличии в сырье S можно вводить H_2 или H_2-содержащий газ для облегчения превращения S в H_2S. Пример. К состоял из гранулированной смеси (%) 12 ZrO_2, 38 MgO и 50 $ZrSiO_4$, прокаленной при 1400°. Крекировали парафинистый дистиллят (Д) (d^{15}_{15} 0,880, т. заст. 10°, S 2%) в смеси с (вес. ч.) 5 H_2O на 1 Д при 650—690° и объемной скорости 20 000 Д + H_2O в час. Получен газ, содержавший (%) 60—65 олефинов (О), 45 из которых составлял I и ⩽ 16 ароматич. углеводороды. Повторный крекинг высших О позволил получить 50% I на сырье. Крекинг на К при 850—870° легкого парафинистого бензина (40—100°) в смеси с парами H_2O дает городской газ с теплотворной способностью 5000—6000 *кал*. А. Равикович

48147 П. Процесс и аппаратура для дополнительного введения катализатора. Колгард (Catalyst addition process and apparatus. Kollgaard Reyner) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2760843, 28.08.56

При циркуляции гранулированного катализатора (К) через реакционную зону, в которой он контактируется с подлежащими конвертируемыми углеводородами и через зону регенерации или печь, в которой удаляется углеродсодержащий осадок, и повторении цикла часть К, благодаря истиранию, измельчается и должна быть заменена свежим К, подогретым до соответствующей т-ры. Для этого используется тепло циркулирующего К. Обе порции К пропускают в одном направлении вниз через удлиненный теплообменник и смеситель, через который поднимается газ для облегчения теплопередачи от горячих гранул К к холодным. В теплообменнике установлен ряд наклонных перегородок для улучшения смешивания и изменения движения газа. В другом случае теплообмен осуществляется в трубопроводе, через который К спускается в виде компактной колонки, состоящей из слоев горячего и холодного К. Через колонку в поперечном направлении проходит газ, способствующий теплообмену и достижению равновесной т-ры в К. М. Пасманик

48148 П. Каталитический крекинг и регенерация катализатора. Вандер-Плуг (Catalytic cracking and regeneration of catalyst. Vander Ploeg Alfred R.) [The Texas Co.]. Пат. США 2760913, 28.08.56

В процессе крекинга для получения моторного топлива контактируют углеводородное сырье (УС), загрязненное органич. соединениями (ЗС), Cr, Ni, Fe и V, с твердым катализатором (К), на котором отлагается кокс и соединения указанных металлов. Регенерируют К при т-ре ⩽ 607° и в присутствии ⩽ 10 об.% пара H_2O в регенерирующем газе и вновь используют К в процессе. Такую нормальную регенерацию К продолжают до тех пор, пока не обнаружится изменение селективности действия К по повышенному коксо- и газообразованию вследствие накопления загрязнений на К, после чего УС, содержащее ЗС, заменяют на УС, не содержащее ЗС, и регенерапию К ведут в течение 12—72 час. в условиях деактивации К — при т-ре ∼621° и в присутствии ∼50 об.% пара H_2O в регенерирующем газе, что приводит к изменению структуры К — переходу ЗС с поверхности К в его массу, уменьшению объема пор К и повышению плотности К. Затем возобновляют нормальную регенерацию К. А. Равикович

48149 П. Процесс термического крекинга с рециркуляцией. Оуэн, Словер (Method for thermal recycle cracking. Owen Charley Hillman, Slover James W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2756186, 24.07.56

Остаток после отгона легких фракций нефти или газойль крекируют в 1-й крекинг-зоне с получением бензина, газойля и крекинг-остатка (КО1). КО1 (можно после предварительной конц-ии в отдельной вакуумно-перегонной установке) смешивают с ароматизированным дистиллятом (АД) в объемном отношении, напр. ⩾ 6 АД : 1 КО1 и крекируют во 2-й крекинг-зоне в жестких условиях, при которых крекирование одного КО1 приводит к коксованию; в результате получают бензин, газойль (Г2) и крекинг-остаток (КО2). Г2 после некоторой конц-ии можно использовать как часть АД. КО2 можно направить в отдельную вакуумно-перегонную зону, где от него отгоняют тяжелый ароматизированный газойль (ТАГ), имеющий, напр., начальную т. кип. > 288° и 50%-ную т. кип. > 416° при атмосферном давлении и который используют как часть АД, а в остатке получают нефтяную смолу повышенного качества с т. размягч., напр. ⩾ 110°. ТАГ для использования как АД можно концентрировать, напр., в отдельной вакуумно-перегонной зоне. Разделение КО2 на ТАГ и смолу можно осуществлять в зоне сепарации при помощи, напр., селективного р-рителя. А. Равикович

48150 П. Аппарат для крекинга углеводородов. Гилмор (Hydrocarbon cracking apparatus. Gilmore Forrest E.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2760851, 28.08.56

Аппарат служит для контактирования нагретого твердого раздробленного материала (РМ) в виде гальки с углеводородной жидкостью (УЖ). Он представляет вертикальную камеру (К), наверху которой имеется приспособление для ввода РМ, в дне — для вывода РМ (оба приспособления могут быть непосредственно соединены снаружи подъемником (РМ). В верхней части К расположена центрально 1-я конич. неперфорированная перегородка (КП1) вершиной кверху, между краем которой и стенками К имеется 1-й круговой проход (ПР1) для РМ. На вершине КП1 установлена горелка для нагрева РМ таким образом, что пламя направлено вниз на поверхность РМ под КП1. Между КП1 и дном расположена центрально 2-я конусная неперфорированная перегородка (КП2) вершиной кверху, между краем которой и стенками К имеется 2-й круговой проход (ПР2) для РМ. Через стенку К внутрь вершины КП2 проходит трубопровод для подачи УЖ (который может быть окружен кожухом), с распыливающим соплом на конце. Газы сгорания выводят через отверстия в стенках К, располо-

женные между ПР1 и ПР2. Продукты крекирования в газообразном состоянии выводят через отверстия в стенках К, расположенные ниже ПР2. ПР1 может иметь ширину в 4—12 раз больше диаметра РМ. Ширину ПР2 желательно иметь такую, чтобы не задерживался поток РМ, но чтобы имелось препятствие проходу газов. Между отверстиями для вывода газов сгорания и ПР2 может находиться приспособление для ввода газа. Пример: остаточную УЖ с d^{16}_{16} 0,971 крекировали при скорости подачи УЖ ~15 *кг/час*, скорости циркуляции РМ через К ~560 *кг/час*, т-ре РМ под КП2 593—666°. Газы крекинга выходили с т-рой 532° и имели состав (мол.%): H_2 13,1, CH_4 26,2, C_2H_4 26,2, C_2H_6 6,2, C_3H_6 12,6, C_3H_8 0,8, непредельные C_4 4,4, C_4H_{10} 0,3, C_5 и > 10,2; выход ~88 вес.%. Приложена схема аппарата. А. Равикович

48151 П. Каталитический процесс в псевдоожиженном слое для деструктивной гидрогенизации углеводородов. Уорд (Fluidized catalytic process for the destructive hydrogenation of hydrocarbons. Ward John V.) [Gulf Research & Development Co.]. Пат. США 2760917, 28.08.56

При проведении процесса главный поток газа (Г), разжижающего псевдоожиженный слой (ПС) катализатора, разделяют на последовательно все меньшие потоки, так что на поверхности ввода Г в ПС имеется множество мелких струек Г с меняющимся положением, распределенных практически равномерно по всему сечению реакционной зоны (РЗ). Разделение Г осуществляют его пропусканием вверх через неподвижную насадку из инертного огнеупорного материала, верхний слой (ВС) которой, соприкасающийся с ПС, состоит из частиц ≤ 30 меш, достаточно мелких, чтобы препятствовать проходу через ВС частиц катализатора (ЧК) и имеющих плотность не менее таковой ЧК и достаточно высокую, чтобы не допустить их псевдоожижения, но полностью не устраняющую их движения. Ниже ВС насадка состоит из слоев частиц, размер и вес которых увеличиваются к низу и таковы, что не допускают их смещения от потока Г. Способ применим к каталитич. процессам с ПС и низкой линейной скоростью Г в РЗ, преимущественно, к процессу деструктивной гидрогенизации углеводородов с неподвижным ПС при высоких давлениях и линейных скоростях H_2, применяемого как Г, 0,3—9 *см/сек*. Сырье, содержащее высококипящие углеводороды, и часть сырья, которая на входе в РЗ находится в жидком виде, вводят в ПС выше насадки. Для предотвращения забивки проходов Г в ВС скорость потока Г можно периодически повышать до частичного псевдоожижения ВС. Дана схема реактора с насадкой. А. Равикович

48152 П. Полимеризация олефинов с помощью фосфорной кислоты (Phosphoric acid polymerization of olefins) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 724666, 23.02.55

Олефины и диолефины с 2—6 атомами С, напр. этилен, бутадиен и их гомологи, полимеризуют в жидкой или паровой фазе контактированием в барботере, колпачковой колонке или другом подходящем аппарате со смесью жидкой фосфорной к-ты, содержащей 55—80% P_2O_5, и вазелинового масла в соотношении от 10 : 1 до 1 : 10, при 120—260° и 1—70 *ат*; C_2H_4 предпочтительно берут в смеси с другими олефинами и добавляют к ним вазелиновое масло (М) до введения в контактный аппарат; изменяя кол-во М, можно регулировать состав полимера. Продукт, состоящий в основном из димеров и тримеров, перегоняют, получая легкий полимер с т. кип. 150°, служащий авиационным и моторным топливом, и высшие полимеры, применимые для алкилирования в произ-ве детергентов. Напр., полимеризация C_3H_6 при 160—180° и 40—50 *ат* и при соотношении H_3PO_4 : М = 1 : 4,3 дает в основном димеры и тримеры. Подходящее М получают повторной обработкой олеумом очищ. от фенолов смазочного масла с последующей промывкой щел. реагентом и очисткой отбеливающей землей. В. Пахомов

48153 П. Изомеризация углеводородов. Диксон, Келли (Isomerization of hydrocarbons. Dixon Rolland E., Kelley Carl S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764624, 25.09.56

После изомеризации в присутствии катализатора ($AlHal_3$) нормальных парафинов с по крайней мере 4 атомами С смесь охлаждают, конденсируют и пропускают через колонну для удаления HHal. Остаток охлаждают до 60—82° (т-ра, при которой происходит фракционирование) промывают NaOH (I) для нейтр-ции оставшегося $AlHal_3$ или HHal и направляют в уравнительную башню, где отделяется водн. р-р, который затем поступает в реактор для обработки I. Благодаря этому конц-ия р-ра I остается постоянной, а необходимость в охлаждении углеводородов для удаления избыточной воды отпадает. М. Пасманик

48154 П. Способ работы на установке для каталитического алкилирования в присутствии кислоты. Леонард, Хеттик (Method of operating a catalytic acid alkylation unit. Leonard Ancel B., Hettick George Riley) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2764623, 25.09.56

Предложено улучшение для повышения выходов алкилата в процессе алкилирования изопарафинов, напр. изобутана олефинами, напр. из продуктов крекинга — смесью олефинов и *н*-парафинов C_3—C_5 (C_3—C_4) (*н*-пропана и *н*-бутана) в присутствии летучей к-ты, напр. HF. При разделении прореагировавших углеводородов (У) от непрореагировавших после отделения к-ты, которую возвращают в зону р-ции (ЗР), часть У, отходящих из ЗР и содержащих C_3H_6, *н*-бутан, изопарафин и растворенную к-ту, подают в 1-ю отпарную колонну для отделения к-ты. Здесь отгоняют 5—20% загрузки, содержащей изопарафин, низшие У и практически всю к-ту, увлеченную У; другую часть отходящих У подают во 2-ю отпарную колонну (для отделения *изо*-C_4H_{10}). где отгоняют 70—90% загрузки, легкую фракцию, состоящую из тех же компонентов, что и выше. Отношение объемов загрузок 2 колонн лежит в пределах от 1 : 3 до 5 : 1 (2 : 1—3 : 1). Головные погоны из 2 колонн объединяют и возвращают в ЗР для повышения в ней конц-ии изопарафина. Остаток из 1-й колонны, богатый C_3H_6, объединяют с остатком из 2-й колонны, богатым *н*-бутаном, и подают в зону очистки, откуда отходящие продукты поступают в зону фракционировки, где прореагировавшие У отделяются от непрореагировавших (изопарафина); последние в целях повышения конц-ии изопарафина, подлежащего алкилированию, возвращают в ЗР. Выход легкого алкилата достигает 98,8% от всего алкилата. Аналогичным образом можно проводить алкилирование бензола высококипящим олефином с HF в качестве катализатора. Е. Покровская

48155 П. Процесс полимеризации олефинов. Мерфри, Кербп (Olefin polymerization process. Murphree Eger V., Kearby Kenneth K.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2721889, 25.10.55

Усовершенствование процесса, в котором олефины (О) непрерывно пропускают при 149—482°/21 *ат* и в присутствии воды (для активации катализатора) через слой неподвижного катализатора (К), состоящего из H_3PO_4 на твердом носителе и теряющего свою механич. прочность после продолжительного рабочего периода из-за неравномерности т-ры в его слое и чрезмерной его гидратации, состоит в том, что поток О периодически в течение ≥ 1 часа направляют через слой К с противоположной стороны К, в результате чего т-ра

и степень гидратации К сохраняются на постоянном уровне. Я. Кантор

48156 П. Процесс синтеза ароматических углеводородов. Уэк, Силиг (Synthesis process for aromatics. Weck Herman I., Seelig Herman S.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2768961, 30.10.56

Патентуется способ получения углеводородов, содержащих значительные кол-ва ароматики. Контактируют при 315—482° (454°) и давл. ~28 *ати* смесь H_2 и CO в отношении от 1 : 4 до 4 : 1 (~1 : 1) с катализатором, содержащим (вес.%) 1—15 (10) Cr_2O_3 на γ-Al_2O_3 0,1—1,0 (0,1—0,4), действующего как к-та соединения галоида HF, NH_4F, HCl или NH_4Cl (рассчитанного как галоидоводород) и $\leqslant$0,3 (0,1) щел. металла, рассчитанного как его окись. Отделяют продукты синтеза, содержащие значительное кол-во ароматич. углеводородов. Е. Покровская

48157 П. Производство ароматических углеводородов из олефинов и двуокиси углерода. Картер, Кромимс (Production of aromatics from olefins and carbon dioxide. Carter Norman C., Cromeans John S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2775631, 25.12.56

н-Пентен (напр., пентен-1, пентен-2) или *н*-гексен (напр., гексен-1) превращают в ароматич. углеводороды контактированием олефина и CO_2 на окисномолибденовом катализаторе (К) при молярном отношении CO_2 : олефин $\geqslant$0,5 : 1 (от 0,5 : 1 до 10 : 1), т-ре 399—593°, давлении 1—70 *ат* и скорости, 0,5—10 об/час. К может состоять из (вес.%) 5—35 MoO_3, 0,10 SiO_2 и 55—95 Al_2O_3. Пример. Конверсия пентена-1 производилась при молярном отношении 1,78 : 1, т-ре 482°, давл. 10,5 *ати* и скорости 1,99 об/час; выход ароматич. углеводородов 37,8%. При конверсии пентена-1 в отсутствие CO_2, но в присутствии H_2, выход ароматич. углеводородов 4,9%. Продукт конверсии можно использовать как высокооктановое топливо или выделить из него ароматич. углеводороды. А. Равикович

48158 П. Обработка ароматических углеводородов. Ханикатт, Калкинс (Treatment of aromatic hydrocarbons. Honeycutt Earl M., Calkins James R.) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2775632, 25.12.56

При получении ароматич. углеводорода (АУ), пригодного для нитрования, путем реформинга нафты и экстракции из продукта реформинга фракции (Ф) с высоким содержанием АУ при помощи селективного р-рителя (СР) в присутствии воды патентуются операции: обезвоживание Ф до содержания воды < 200‰. обработка обезвоженной Ф в жидкой фазе при т-ре между 135° и критич. т-рой АУ отбеливающей глиной (ОГ), содержащей 4,5—7,5 вес.% (5,8—6,5) связанной воды, и выделение АУ из очищ. ОГ продукта, выход АУ > 318 $м^3$ на 1 *т* ОГ. Можно брать водорастворимый СР и выделять его из экстракта промывкой водой. Способ можно применять для получения пригодных для нитрования C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$. Пример. Из продукта реформинга лигроина проэкстрагировали C_6H_6 при помощи диэтиленгликоля, который затем отмыли водой, Ф содержала 800‰ воды. Отгоном 5 об.% Ф содержание воды в ней понизили до 162‰ и такую Ф фильтровали при 149° с объемной скоростью 1 через ОГ (атапульгит), в которой предварительно довели нагревом содержание связанной воды до 6%. Выход перегнанного фильтрата, выдерживавшего пробу на окрашивание с H_2SO_4, составлял > 477 $м^3$ на 1 *т* ОГ. А. Равикович

48159 П. Процесс коксования в псевдоожиженном слое (Procédé et dispositif de cokéfaction à l'état fluidifié) [Esso Research and Engineering Co.]. Франц. пат. 1122350, 5.09.56

Предложен процесс превращения жидких тяжелых углеводородов в более легкие продукты и твердый углеродистый остаток в псевдоожиженном слое контактированием с твердыми нагретыми частицами, в зоне коксования, удлиненной в вертикальном направлении. Углеводородное сырье инжектируется на нескольких уровнях по высоте псевдоожиженного слоя. Расход сырья на каждом уровне < 2,02 *л/мин* на 1 $дм^2$ поперечного сечения зоны коксования. Расстояние по вертикали между уровнями подачи сырья равно 1—2 диаметрам зоны коксования. Частицы твердого теплоносителя предварительно подогревают до т-ры выше, по меньшей мере на 55° т-ры коксования. Объем твердых частиц изменяется от 0,434 до 31 $дм^3$ на 1 *кг* сырья в час. В. Загребельная

48160 П. Производство маслорастворимых нефтяных сульфонатов. Брей (Production of mahogany sulfonates. Bray Ulric B.) [Bray Oil Co.]. Пат. США 2746980, 22.05.56

Углеводородное масло (смазочное) с вязкостью, напр. > 21 *сст*, сульфируют H_2SO_4 или олеумом при т-ре, напр. 49—60° и полученную смесь немедленно нейтрализуют NH_3 (газообразным или водн. р-ром). Продукт нейтр-ции разделяют в присутствии воды (не менее 5 об.% на масло и сульфонаты) и органич. р-рителя (ОР) (общего для воды и масла), преимущественно бутилового, амилового или гексилового спирта (не менее 10 об.% на масло и сульфонаты), на фазы — масляную (МФ), промежуточную (ПФ) и нижнюю водн., содержащую NH_4-сульфат и NH_4-сульфит. МФ можно также отделить в присутствии только воды. Маслорастворимые сульфонаты (МС) аммония выделяют из МФ, для чего МФ можно экстрагировать ОР и из полученного ОР-экстракта, содержащего МС, перегонкой с паром удалить ОР, который возвращают в процесс. Для приготовления МС моно- или поливалентного металла выделенные NH_4-МС, или ОР-экстракт, или МФ нагревают с окисью или гидроокисью металла и перегонкой с паром удаляют NH_3 и ОР, которые возвращают в процесс. Водорастворимые сульфонаты (ВС)-NH_4 выделяют из ПФ. Для приготовления ВС металла ПФ обрабатывают гидроокисью металла и концентрируют перегонкой с паром, выделившийся NH_3 возвращают в процесс. Приводится примерная схема процесса. А. Равикович

48161 П. Бензиновый карбюратор для целей плавления, пайки и нагрева. Мецдорф, Мецдорф (Benzingas-Erzeuger für Schmelz-, Löt- und Heizzwecke. Metzdorff Hans, Metzdorff Hermann). Пат. ФРГ 940486, 22.03.56

Аппарат состоит из цилиндрич. емкости для бензина и навинчивающейся на нее распределительной головки (РГ). В РГ подается сжатый воздух, который увлекает пары бензина; смесь паров бензина и воздуха подается в горелки. Между емкостью для бензина и РГ имеется защитная металлич. сетка против проскока пламени. Н. Лапидес

48162 П. Очистка углеводородов, содержащих олефины, в потоке. Ланнинг, Хоган (Purification of olefin-containing hydrocarbon streams. Lanning William C., Hogan Robert J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2775637, 25.12.56

Углеводороды, содержащие олефины, очищают от CO в потоке путем контактирования с твердым очищающим в-вом (ОВ), не снижая при этом существенно содержания олефинов, при т-ре $\geqslant$149° (149—360°), давл. 7—70 *ати*, объемной скорости 500—2000 *л* газа на 1 *л* ОВ. ОВ готовят из Fe_2O_3, Cr_2O_3 и щел. соединения, напр., окиси, гидрата окиси или карбоната щел. или щел.-зем. металла. Смесь компонентов ОВ обжигают при т-ре $\geqslant$700° и восстанавливают H_2 при повышенной т-ре. Для ОВ можно также брать соль щел. или щел.-зем. металла, которая разлагается при нагревании на окись. ОВ до восстановления може

содержать (вес.%) 0,5—50 K_2O, 1—40 Cr_2O_3 и остальное Fe_2O_3, напр.: 87 Fe_2O_3, 10 KOH и 3 Cr_2O_3. Очищаемый поток может не содержать заметного кол-ва H_2. Способ пригоден для очистки C_2H_4, направляемого на полимеризацию в присутствии катализатора, отравляемого CO, напр. Ni_2O_3—SiO_2—Al_2O_3. Пример. Газ термич. крекинга, содержавший (мол. %) 10,8 H_2, 39,7 CH_4, 9,8 C_2H_6, 25,8 C_2H_4, 0.7 C_3H_8, 11,4 C_3H_6, 1,4 C_4H_{10} + C_4H_8, 0,3 C_4H_6, 0,04—0,12 C_2H_2, 0,08 CO, очищали гранулированным OB, приготовленным из 87% Fe_2O_3, 10 KOH и 3 Cr_2O_3, при объемной скорости OC 800, давл. 28 *ати*, т-ре 218°; в очищ. газе осталось 0,004 CO, потери олефинов 1,9 об.%.

А. Равикович

48163 П. **Очистка углеводородных продуктов натрием.** Хокс, Ремтер (Treatment of hydrocarbon stocks with sodium. Hawkes Arthur S., Remter Donald O.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2772211, 27.11.56

Безводный углеводородный продукт (УП), напр. бензин каталитич. крекинга, содержащий смолообразующие компоненты (СК) и низкий процент S (напр., <0,44%), для удаления СК и снижения процента S обрабатывают (смешивают с) тонко диспергированным щел. или щел.-зем. металлом (М) в кол-ве 0,25—0,5% М на УП при т-ре 93—260° и давлении, достаточном для поддержания УП в жидкой фазе, в течение 0,5—40 мин.; из обработанной смеси отгоняют очищ. УП. Как М применяют преимущественно Na, предварительно диспергированный в инертном р-рителе, напр., в части УП (размер частиц < 20 μ). Затем смешивают дисперсию Na с УП, причем Na берут в кол-ве 40—80% от стехиометрически требующегося для перевода S в Na_2S. Предварительное диспергирование Na в инертном р-рителе пригодно при применении и других щел. металлов. Пример. Поток УП (т. кип. 93—260°, % S 0,44, фактич. смол 54 *мг*, смол в Cu-чашке 427 *мг*) смешивали с 0,5% Na, диспергированного в алкилате, и смесь пропускали под давл. ~28 *ат*, предварительно через подогреватель с т-рой ~149°, затем через реактор с т-рой ~204° и для отгона УП в эвапоратор с т-рой ~218° и под атмосферным давлением; общая продолжительность контактирования Na и УП была ~0,5 мин. Очищ. УП имел процент S 0,306, фактич. смол 0,9 *мг* и смол в Cu-чашке 3,2 *мг*.

А. Равикович

48164 П. **Раздельное введение сырья в процессе «Дуосол».** Фаст, Баттон (Split feed «duo-sol» operation. Fast Fred L., Button Harold) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2754247, 10.07.56

Метод селективной очистки минер. масла (М), в том числе остаточного, в системе из нескольких последовательных ступеней (СТ), через которую противоточно проходят 2 р-рителя (Р). Один из них (напр., смесь фенола и крезолов) лучше растворяет непарафиновые компоненты М и вводится в последнюю СТ, другой (напр., пропан) лучше растворяет парафиновые компоненты М и вводится в начальную СТ. Экстракт выводят из начальной СТ, рафинат — из последней СТ. Усовершенствование заключается во вводе первичного сырья — М (С1) в СТ, промежуточную между начальной и серединной СТ, преимущественно в СТ, находящуюся посередине между ними, и вводе нового сырья (С2) в одну или несколько СТ, промежуточных между СТ, в которую вводят С1, и конечной СТ, преимущественно в СТ посередине системы. С2 представляет деасфальтизированное по крайней мере частично М, другое, чем С1; имеет уд. в. ⩾90% уд. веса С1; основная часть углеводородов С2 примерно того же мол. веса, что и неасфальтовая часть С1, соотношение между парафиновыми и непарафиновыми углеводородами в С2 примерно то же, что и в С1, конечные т-ры кипения С1 и С2 могут быть близки. С1 вводят в систему с максим. скоростью, обеспечивающей максим. выход качеств. рафината при переработке только С1, и при введении С2 не увеличивают кол-во Р, требующихся для переработки только С1, при этом за счет ввода С2 повышаются производительность системы и относительные выходы рафината, без существенного изменения его качества. Приводятся схема процесса и результаты пробегов с увеличением мощности установки по сырью в 1,5 раза.

А. Равикович

48165 П. **Очистка углеводородных продуктов BF_3 и перфторалкановой кислотой.** Беккер (Refining hydrocarbon oils with BF_3 and perfluoroalkanoic acid. Becker Sam B.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2754252, 10.07.56

Очистку с одновременным улучшением запаха и цвета углеводородных продуктов (УП), содержащих S, в том числе прямогонного лигроина, крекинг-лигроина, газойля, прямогонного печного топлива (ПТ) и дизельного топлива, производят контактированием практически сухого УП с 10—300 (25—100) об.% перфторалкановой к-ты (ПК), имеющей 2—5 атомов С, напр. трифторуксусной (I) или *н*-перфторбутановой (II), в присутствии 0,1—6 (0,5—3) молей BF_3 (III) на 1 *г-атом* S, содержащейся в УП. Контактируют при т-ре от —50° до т-ры смешения УП и реагентов, преимущественно в пределах от —30° до +20°; смеси дают расслоится и слои разделяют при достаточно низкой т-ре, так, чтобы кислотная фаза (КФ) содержала только небольшое кол-во УП. Из КФ регенерируют ПК и III отгоном. Из углеводородной фазы удаляют ПК и III (отгоном или промывкой) и получают очищ. УП. Пример. 50 *мл* ПТ, содержавшего 0,607% S, взбалтывали в бомбе из нержавеющей стали с 25 *мл* II и 1 молей III на 1 *г-атом* S при 25° в течение 2 мин. После 10 мин. отстоя верхний, углеводородный слой был слит, промыт H_2O, разбавленной NaOH и профильтрован. Получено очищ. ПТ, имевшее 0,357% S, и, по сравнению с исходным ПТ, значительно лучший цвет и запах. Очистка ПТ только II дала ПТ, имевшее 0,571 S и более плохой цвет и запах. Аналогичная очистка прямогонного бензина, содержавшего 0,32% S, при помощи I и III при —20° дала 90 об.% продукта, содержавшего 0,07% S и выдерживавшего докторскую пробу.

А. Равикович

48166 П. **Очистка углеводородных фракций от меркаптанов** (Procédé de préparation d'huiles d'hydrocarbures libres ou pratiquement libres de mercaptans) [Cie de Raffinage Shell Berre]. Франц. пат. 1127659, 21.12.56

Для удаления меркаптанов (М) нефтяной дистиллят, напр. уайт-спирит (УС) или керосин, содержащий третичные М, смешивают с небольшим кол-вом непредельных углеводородов, напр. с 0,1—2% (0,5—1%) легкого крекинг-дистиллата (КД), 0,1—3% (1—1,5%) тяжелого КД, с крекинг-газом или ацетиленом, и затем обрабатывают конц. H_2SO_4 (напр., 93%-ной в кол-ве ⩾ ⩾ 3%), лучше при т-ре среды. Пример. Иракский УС с т. кип. 145—183° и 0,038% меркаптанной S очистили 3% H_2SO_4 (96%-ной), очищ. УС дал отрицательную докторскую пробу, но положительную пробу на Hg по ASTMD 268. При добавке к УС до очистки 1,5% тяжелого КД или 1% легкого КД обе пробы у очищ. продукта были отрицательным.

А. Равикович

48167 П. **Очистка углеводородов реакцией олефинов с меркаптанами при облучении актиничным светом с обработкой гипохлоритом.** Лизман (Sweetening of hydrocarbons by reacting olefins with mercaptans in the presence of actinic light and then treating with a hypochlorite. Leesemann Charles J. G.) [Esso Research and Engineerig Co.]. Пат. США 2763593, 18.09.56

Для очистки углеводородов, в частности лигроинов, содержащих примеси меркаптанов (I), пользуются

фотохим. р-цией олефинов с третичными I. Углеводородную смесь, содержащую в основном одну из групп углеводородов (парафины, нафтены, ароматич.), кипящую в интервале т-р 10—399°, и содержащую ~1% олефинов и примесь нормальных первичных, вторичных и третичных I (C_1—C_{12}), подвергают при т-ре 37,8—65,5° (43—60°) в течение 1—120 мин. (15—60 мин.) воздействию УФ-лучей при длине волны 1850—3600 Å (2537 Å). При этом третичные I реагируют с олефинами, образуя тиоэфиры. Затем к углеводородам добавляют водн. р-р NaOCl, содержащий 50—700 (более 90) *г/л* NaOH и 1—150 *г/л* активного Cl. Р-ция протекает при 15,5—60° (предпочтительно 26,7—49°); Cu-число после такой обработки заметно снижалось.
М. Пасманик

48168 П. Воздушно-щелочная очистка лигроина от меркаптанов. Калиновский, Мегерян (Air-caustic sweetening. Kalinowski Mathew L., Meguerian Garbis H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2771403, 20.11.56

Для очистки сырого лигроина (Л) с конечной т. кип. ≤218° смешивают Л с 0,001—10 (0,001—0,1) вес.% алифатич. амина; первичного с ≥8 атомами С, вторичного с ≥5 атомами С в каждом радикале, или третичного с ≥3 атомами С в каждом радикале, напр., три-*н*-бутиламином (I). Смесь Л и амина (ЛА) контактируют при 27—93° в течение времени, достаточного для удаления из Л меркаптанов, одновременно со следующими реагентами: а) водн. р-ром, содержащим ≥5 вес.% свободной щелочи и ≥2 об.% алкилфенолов, в кол-ве 10—200 об.% на ЛА, б) O_2 в кол-ве 0,036—0,36 *л/л* ЛА и в) S в кол-ве, достаточном для получения Л, выдерживающего докторскую пробу. Очищ. Л отделяют от водн. р-ра. Пример. Сырой Л (термич. крекинга) с т. кип. 93—199° и содержанием меркаптанной S 27,6 *мг* на 100 *мл* Л смешали с 0,005 вес.% I. Через смесь 500 *мл* ЛА, 125 *мл* щелочно-крезолятного р-ра, содержавшего 10 вес.% свободного NaOH и 20 об.% крезола, и 69 *мг* S пропускали 15 мин. воздух. Очищ. Л выдерживал докторскую пробу и имел октановое число на 0,5—1 выше, чем при очистке без I.
А. Равикович

48169 П. Каталитическая гидроочистка смазочного масла для улучшения его цвета и снижения кислотности. Нокс (Hydrotreating lubricating oil to improve color and neutralization number using a platinum catalyst on alumina. Knox William T., Jr.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2756183, 24.07.56

Смазочное масло (М) с кислотным числом (КЧ) > 5 контактируют с катализатором (К), состоящим из 0,05—1% Pt на Al_2O_3, в присутствии H_2 при 204—371°, давл. 3,5—17,6 *ат*, объемной скоростью 0,5—5 *л* М на 1 *л* К в 1 час так, чтобы поглощение H_2 было < 27 (13) *нм*³ H_2 на 1 *м*³ М, снижение содержания S в М ≤ 37% (25%) и повышение индекса вязкости (ИВ) ≤ 25 (20). Пример. М гидрировали на К, содержащем 0,1% Pt на Al_2O_3, при 343°, 14 *ати* и 1 *л* М на 1 *л* К в 1 час; качества М до и после гидроочистки: d_{16}^{16} 0,9224 и 0,9220, цвет по Таг Робинзону 1¾ и 9¼, т. заст. —23° и —23°, вязкость при 99° (в *сст*): 12,6 и 10,6, ИВ 30,5 и 48, КЧ 1,3 и 0,1, процент S 0,16 и 0,12.
А. Равикович

48170 П. Способ обессеривания путем реакции перемещения водорода (Procédé de désulfuration par réaction de transfert d'hydrogène) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1120585, 9.07.56

S-соединения, напр. тиофен или диэтилсульфид, в смеси с 6-членными нафтенами, в частности с метилциклогексаном, подвергают дегидрогенизационному катализу (над активированным углем) под давлением, при т-ре 400—510° и объемной скорости > 0,5. В результате перемещения Н образуются ароматич. углеводороды и легко удаляемые S-соединения, напр. H_2S. Способ применим для обессеривания нафты и полутяжелых нефтяных фракций, содержащих 6-членные нафтены.
Е. Покровская

48171 П. Катализаторы для гидрообессеривания нефтяных дистиллятов (Catalyseurs d'hydrodésulfuration des matières carbonées distillables et leurs applications) [Cie Française de Raffinage]. Франц. пат. 1126465, 23.11.56

Катализатор (К) приготовляют в виде пористого сцементированного тела с большой механич. прочностью путем воздействия на молибдат или вольфрамат Mg, получаемый р-цией между молибденовой или вольфрамовой к-той и тяжелой MgO, выделяющегося газа в кол-ве, достаточном для придания пористости К. Выделение газа при приготовлении К можно получить за счет разложения H_2O_2 под действием Al. В К может также входить активатор или промотор гидрогенизации, представляющий соединение металла II или VIII группы: ZnO, Co_2O_3 или Ni_2O_3. Пример. В шаровой мельнице измельчили и смешали (в *г*) 320 молибденовой к-ты, 143 $CoCl_3 \cdot 6H_2O$, 75 тяжелой MgO и 7 порошка Al. Просеянную смесь растерли с H_2O_2 в пасту, отштампованную затем в виде прутьев диам. 5—6 *мм*; высушили при 105° и раздробили на цилиндрики длиной ~8 *мм*. Цилиндрики К прогрели несколько часов в токе H_2 под атмосферным давлением. Через слой 6 *л* К высотой 80 *см* пропускали прямогонный газойль (Г), т. кип. 215—370°, содержавший 1,06% S, при 400° и 30 *ат* со скоростью 1 *л* Г на 1 *л* К в 1 час и в присутствии 500 *л* H_2 на 1 *л* Г. Обработанный Г содержал 0,29% S.
А. Равикович

48172 П. Обработка углеводородных смесей селективными растворителями. Майерс, Лаветт (Solvent treatment of hydrocarbon mixtures. Myers Harold C., Lovett Richard N.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2954249, 10.07.56

Смесь углеводородов парафиновых и непарафиновых (УН), напр. деасфальтированую пропаном фракцию минер. масла, контактируют с селективным р-рителем (СР), извлекающим преимущественно УН, напр. с фурфуролом, в результате чего получают рафинат (Р), более богатый парафиновыми углеводородами, чем исходная смесь, и экстракт (Э), содержащий бóльшую часть СР и УН. Из Р отгоняют СР. Э делят на две части — Э-1 и Э-2. Э-1 смешивают с вторичным р-рителем (Р2), снижающим растворимость УН в СР, напр. водой, низкомолекулярным спиртом, гликолем или кетоном. Смесь охлаждают до т-ры, при которой становится нерастворимой в смеси СР и Р2 большая часть УН, и отстаивают, в результате чего получают 2 слоя: верхний, богатый УН, который смешивают с Э-2 и из смеси отгоняют СР, и нижний слой с малым содержанием П, из него отгоняют в основном только Р2, а остаток, содержащий СР и немного УН, применяют для контактирования свежего сырья, один или в смеси с отогнанным СР.
А. Равикович

48173 П. Способ выделения димеров ациклических диолефинов. Хамнер (Process for recovery of acyclic diene dimers. Hamner Glen P.) [Esso Researsch and Engineering Co.]. Пат. США 2773106, 04.12.56

Фракцию (Ф) крекированных углеводородов, богатую диолефинами $C_5 — C_6$, подвергают термич. выдержке (ТВ) при 80—115° от 4 до 12 час., пока не димеризуются присутствующие диолефины: циклические (ЦД) и очень незначительное кол-во ациклических (АД). От образовавшихся димеров и высших полимеров ЦД отделяют фракционной перегонкой неполимеризованные углеводороды (с т. кип., напр.

38—45°) и подвергают их вторично ТВ при 120—205° от 12 до 24 час. для димеризации и полимеризации содержащихся в них АД. Из продукта ТВ отделяют фракционной перегонкой непрореагировавшие углеводороды при т-ре 150—170° и жидкий остаток фракционируют для отделения димеров АД с т. кип., напр., 150—205° (160—170°) от более высококипящих высших полимеров АД, нагревал до, напр., 205—209°. При содержании во Ф небольших кол-в циклопентадиена (I) и метилциклопентадиена (II) и значительных кол-в изопрена (III) и пиперилена (IV) для практически полной димеризации и полимеризации **I** и **II** Ф подвергают ТВ при 120—150° в течение 12—20 час. Вышекипящие полимеры АД можно превратить в нижекипящие продукты, включающие мономеры и димеры, нагреванием при 205—540° и отфракционировать образовавшиеся димеры. Пример. Ф содержит (вес. %): I 10—15, III 15—20, IV 10—15, других диолефинов 5, третичных олефинов 15—20, нормальных олефинов 20—25, парафинов 2—5. ТВ Ф производят при 80—115° от 6 до 12 час. Продукт ТВ фракционируют в колонне с 20 тарелками, получают погон с конечной т. кип ~46 при давлении в колонне до 1,1 *ати* и т-ре низа > 149°. При содержании в погоне заметных кол-в **I** или **II** его подвергают вторичной ТВ при 120—150° с последующей фракционировкой. Погон, содержащий **III** и **IV** и не содержащий I, перегоняют на колонне с 50 тарелками при т-ре выходящих паров до 38°, т-ре низа ~60 и давл. 1,1—1,5 *ати*. Сверху отбирают фракцию **III**, из которой III можно извлечь селективной экстракцией, а остаток перегонки, содержащий **IV**, подвергают ТВ при 120—205°; из продукта ТВ выделяют перегонкой димер IV в виде промежуточной фракции с т. кип. 160—170°. Осернением димера **IV** получают присадки к смазочным маслам. А. Равикович

48174 П. **Получение циклопарафинов. Ширас, Никсон, Дил** (Cycloparaffin production. Shiras Russell N., Nixon Alan C., Deal Carl H., Jr) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 509528, 25.01.55

Способ получения циклогексана (I), свободного от примеси бензола (II), включает выделение из бензина фракции, содержащей метилциклопентан и I с примесью II и парафинов с близкой т-рой кипения. Эту смесь разделяют методом экстрактивной перегонки. Дана схема последовательных перегонок. Е. Покровская

48175 П. **Разделение углеводородов с помощью вращающейся ректификационной установки. Яги Сигэру.** Японск. пат. 6479, 13.09.55

Исходная смесь паров углеводородов с близкими т-рами кипения из испарителя поступает во внешнюю часть трубчатой спирали (С), установленной в ректификационной камере на вращающейся оси. Конденсирующаяся внутри С жидкость отбрасывается центробежной силой к внешней части ее, а пары затем конденсируются в конденсаторе. По расчету при ректификации смеси циклогексан-бензол (содержание циклогексана 5—95 мол.%) при добавлении в качестве 3-го компонента анилина в кол-ве 3—35% длина С, соответствующая одной теоретич. тарелке, меняется от 0,8 до 2,9 *м*; суммарная длина С, необходимая для ректификации такой смеси, меняется соответственно от 19,8 до 26,1 *м*. Расчетные данные проверены на установке с С шириной 4 *см* и длиной 172 *см*, скорость вращения 500 об/мин, производительность ~5 *л/час*. Ю. Ермаков

48176 П. **Извлечение ароматических углеводородов из углеводородных смесей серебряной солью алкансульфокислот. Джонсон, Лин, Мак-Коли** (Extraction of aromatic hydrocarbons from mixed hydrocarbons with a silver salt and an alkane sulfonic acid. Johnson Carl E., Lien Arthur P., McCaulay David A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2768986, 30.10.56

Предложен процесс выделения ароматич. углеводородов (АУ) из нефтепродуктов, напр. продукта каталитич. реформинга с т. кип. 37,8—196°, не содержащих соединений S и непредельных. Процесс проводят, контактируя в противотоке при 0—150° (0—30°) высушенный продукт, содержащий АУ и насыщ. углеводороды, кипящий < 232°, с реагентом (Р), состоящим из 50—120 об.% алкансульфокислоты (АК) $C_1 - C_9$, напр., метан-, этан- или 1-пропансульфокислоты и Ag_2SO_4 или Ag-соли АК, в кол-ве, соответствующем 1 *г* атому Ag на 1 моль. Содержание соли должно превышать кол-во соли, растворимой в АК; таким образом Р представляет собой жидкость из АК с растворенной в ней солью Ag и дисперсию мелких частичек этой соли в АК. Отделяют рафинат от экстракта, содержащего Р и АУ. Отделяют АУ от Р (напр., разложением водой), Р снова подают в зону контактирования. Приведена схема установки. Е. Покровская

48177 П. **Способ депарафинизации с растворителем. Рид** (Solvent dewaxing process. Read Chester L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2772210, 27.11.56

К парафинсодержащему маслу добавляют селективный р-ритель (СР) напр. смесь толуола и метилэтилкетона; полученную смесь охлаждают до т-ры, напр. (—12)—(—23°), при которой выпадают кристаллы парафина (КП), и разделяют, напр., при помощи отстоя, на масляную фазу (МФ1), содержащую более крупные КП (ККП), и на масляную фазу (МФ2), содержащую более мелкие КП (МКП). МФ1 направляют в 1-ю секцию вращающегося фильтра, где на фильтровальной ткани отлагается слой ККП толщиной, напр., 2,5—12,7 *мм*; МФ2 направляют во 2-ю секцию фильтра, к которой поворачивается ткань из 1-й секции, благодаря чему на слое ККП откладывается слой МКП толщиной, напр., 0,127—1,27 *мм*. Разность уд. весов между КП и р-ром масла в СР предпочтительно установить ⩾0,03. МФ2 может содержать вместе с МКП небольшое кол-во ККП, в МФ1 предпочтительно отсутствие МКП с диаметрами ⩽0,0025 *мм*. В МФ2 может содержаться 5—25% КП. Способ значительно ускоряет отфильтровывание КП. А. Равикович

48178 П. **Экстрактивная перегонка ароматических углеводородов. Лебейс, Бондор** (Extractive distillation of aromatics. Lebeis Edward H., Bondor Frank S.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2768131, 23.10.56

Предложен метод выделения ароматич. моноциклич. углеводородов лигроиновой фракции, содержащей не менее одного компонента (бензол (I) или толуол). Сырьем может быть также узкая фракция продукта каталитич. реформинга, содержащая I. Сырье подают в среднюю часть колонны для фракционирования, а р-ритель (пентандион-2,4 (II)) — в верхнюю ее часть. Пары, обогащенные неароматич. углеводородами, выходят через верх колонны (К), а конц. р-р ароматич. углеводородов собирается у дна К. Из него отгоняют р-ритель и снова направляют его в процесс. Пример. Фракцию состава (мол. %): I 51; парафины 31; нафтены 16; олефины 2, вводили в среднюю часть К со скоростью 100 *моль/час* и перегоняли, экстрагируя **I**, поступающим в верхнюю часть К при 95°. Снизу К отводили при 120° смесь (в молях): I 50,5; неароматич. углеводородов 0,5; **II** 204. II со следами I отделяли и возвращали в процесс как р-ритель. Пары, выходящие через верх К, имели т-ру 66° и следующий состав (мол.%): парафины 62,7;

нафтены 32,2; олефины 4,1; I 1,0; II следы. Пары конденсировали и часть их возвращали в К в виде флегмы. М. Пасманик

48179 П. Переработка кислых гудронов. Фусими. Японск. пат. 4722, 9.07.55

Способ переработки кислых гудронов (КГ) сернокислотной очистки нефти заключается в нагревании с коксом, каменным, бурым, древесным или активированным углем при т-ре 300—500°. В результате процесса получается SO_2 (до 15% от веса КГ), масло и остаток, применяемый в качестве асфальта или вяжущего материала; остаток содержит к-т на 10% меньше, чем остаток обычного крекинга КГ. На 1 вес. ч. КГ добавляется 0,5—1 вес. ч. угля; помимо угля к КГ добавляется нефтяное или каменноугольное масло. Смесь при нагревании перемешивается либо механически, либо пропусканием воздуха или пара. Пример. 100 *кг* КГ смешано с 50 *кг* измельченного древесного угля; смесь нагрета до т-ры 270°. Выделено 15 *кг* SO_2, поглощенного 20%-ным р-ром NaOH. Получено 80 *кг* асфальта. Ю. Ермаков

48180 П. Добавление остатков от перегонки продуктов оксосинтеза к кислому гудрону для его стабилизации и улучшения прокачиваемости. Уайт (Addition of oxo bottoms to an acid sludge for stabilization and pumping ease. White Herschel T.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2768130, 23.10.56

Для стабилизации на время хранения кислого гудрона, полученного при очистке нефтяного масла, в частности белого масла с вязкостью при 37,8° 108—195 *сст*, дымящей H_2SO_4, к гудрону добавляют 3—10% остатков от перегонки продуктов оксосинтеза, что препятствует полимеризации и окислению компонентов гудрона и обеспечивает достаточно хорошую прокачиваемость последнего. В состав указанных остатков входят высшие спирты, альдегиды, кетоны и эфиры. Е. Покровская

48181 П. Метод производства низкоплавкого парафина. Тидье, Базил (Method of manufacturing low melting point plastic waxes. Tiedje John L., Basil J.) [Standard Oil Development Co.]. Канадск. пат. 512345, 26.04.55

Способ получения низкоплавкого парафина из остаточных масел (ОМ) состоит в прессовании ОМ при 27°, смешении остатка с обработанным фенолом, дистиллятом тяжелого парафинистого смазочного масла, депарафинизации смеси и очистки парафина от масла перегонкой в вакууме. Л. Андреев

48182 П. Битуминозная смесь. Калиновский, Крус, Болт (Bituminous composition. Kalinowski Mathew L., Crews Lowell T., Bolt John A.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2753274, 3.07.56

Предлагается битумная смесь (БС), состоящая главным образом из битума (напр., жидкого в нормальных условиях) или из твердого дорожного асфальта и содержащая ~ 0,25—5% растворимых в масле продуктов р-ции (ПР), получающихся при взаимодействии алкиленполиаминов (АП) с 2—20 атомами С с «черным жиром», являющимся остатком, полученным при экстракции жидким пропаном (I) неочищ. жирных продуктов (сырые животные жиры и растительные масла и др.) и нерастворимым в I (не растворяется в 6—30 объемах I при т-ре 60—88° и содержит 0,2—10% неочищ. жирных продуктов, из которых он экстрагирован). АП могут содержать ⩾2 первичных атомов N аминогруппы. АП может быть алкилендиамином, напр. этилендиамином (II), а также диэтилентриамином (III). БС может содержать смесь АП, главным образом III с небольшим кол-вом II и триэтилентетрамина (IV). АП могут иметь общую ф-лу: $RNH(CH_2)_3NH_2$, где R — алифатич. радикал с 10—18 атомами С. ПР могут разбавляться 10—50% богатого ароматич. углеводородами разбавителя, кипящего > 104°. Предложен водонепроницаемый материал для дорожных покрытий. Материал содержит минер. включения, смешанные с кроющим составом, состоящим главным образом из жидкого в нормальных условиях битума или из нефтяного остатка и 0,25—5% ПР, полученных при взаимодействии АП и черного жира. Приводятся составы, методы приготовления и характеристики БС. М. Павловский

48183 П. Способ получения битума. Киннэрд (Asphalt and method of preparation thereof. Kinnaird Robert N., Jr) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2762755, 11.09.56

Исходное сырье (напр., нефтяные остатки с т-рой размягчения ~ 30° или экстракты от очистки смазочных масел) обрабатывают 0,1—10 (3) вес.% (считая на сырье) фосфорной к-ты при 95—175° (150°) в течение 0,5—4(2) час. Полученный продукт окисляют при 175—230° (195°) в течение 2 час. до достижения нужной т-ры размягчения, напр., 70—80°. Г. Марголина

48184 П. Битумная дорожная смесь для работы на холоду. Дохерти (Cold asphaltic paving mixture and a process of making it. Doherty Walter G.), Пат. США 2750297, 12.06.56

Патентуется устойчивая к внешним воздействиям битумная смесь, состоящая из минер. части (камень, песок или гравий, размером от пыли до 18 *мм*) 85,45—89,5%, битумной эмульсии 9,12%, воды 1,5—2,5% и метилцеллюлозы 0,01% или этилцеллюлозы 0,05%, в качестве водорастворимого защитного коллоида. Массу приготовляют, смешивая минер. компоненты с защитным коллоидом, после чего добавляют битумную эмульсию, служащую связующим. Полученную смесь готовят заранее и хранят в мешках из водонепроницаемой бумаги. После накатывания мостовая не выщелачивается во время дождя и выдерживает большие нагрузки. М. Пасманик

48185 П. Производство нефтяных вяжущих веществ для угольных электродов. Данкел, Мак-Эйтир, Стюарт (Production of binders for carbon electrodes from petroleum sources. Dunkel Walter L., McAteer James H., Stewart Joseph) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2772219, 27.11.56

Для приготовления вяжущего в-ва (В), имеющего т. размягч. 70—120°, уд. в. 1,2—1,3 и отношение атомов Н : С < 1 и меньше, чем у исходного сырья, смешивают 1—12 ч. крекинг-фракции ($Кр_1$), содержащей ⩾50 вес.% ароматич. углеводородов (А) и имеющей начальную т. кип. ⩾343°, с 2 ч. крекинг-фракции ($Кр_2$), частично гидрированной при расходе 18—42 *нм*³ H_2 на 1 *м*³, содержащей ⩾50 вес.% А и имеющей начальную т. кип. ⩾371°; полученную смесь термически крекируют в жидкой фазе при давл. 7—175 *ати*, т-ре 427—538° и объемной скорости 0,25—10 *л/лчас*; продукт крекинга, после отпарки при т-ре ⩽274° и давл. < 20 *мм* рт. ст., является В. Как $Кр_1$ и $Кр_2$ можно применять осветленные масла — остатки каталитич. крекинга после отстоя от частиц катализатора или остатки термич. крекинга (ОКр) этих продуктов. Пример. ОКр, имевший 91,7% С, 8,8% Н, d_{16}^{16} 1,067, 79,8% А, кокса по Кондрасону 14,4% и вязкость 13 *сст* при 99°, смешивали с равным кол-вом ОКр, гидрированного при расходе 712 *нм*³ H_2 на 1 *м*³ ОКр; смесь крекировали в автоклаве 45 мин. при 443—451° и давл. до 126 *ати*, продукт крекинга отпаривали при 2—12 *мм* рт. ст. и получали В с т. размягч. 113°, уд. в. 1,22, отношением Н : С 0,70,

процентом нерастворимых в нитробензоле О; выход В 61,5 вес.%. При аналогичном получении В из одного негидрированного ОКр выход В 46,3 вес.%.
А. Равикович

48186 П. **Синтетические нефтяные смолы из крекинг-дистиллятов.** Хамнер (Petroleum resins from heavy fractions. Hamner Glen P.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2753326, 3.07.56

Крекинг-дистиллят с т-рой кипения, напр. 27—138°, содержащий циклич. диолефиновые, ациклич. диолефиновые, моноолефиновые, ароматич. и парафиновые углеводороды, подвергают димеризации (термич.), отделяют полученные димеры (Д), крекируют Д нагреванием при т-ре, напр., 204—371°, при которой крекируются только Д циклич. диолефинов в мономеры. Продукт крекирования Д (ПК), из которого удален предварительно циклопентадиен (I) или нет, полимеризуют с катализатором Фриделя — Крафтса (напр., при т-ре от —18 до 93° и в течение 10—30 мин. с BF_3) и отделяют полученные смолы (С). Можно получить С с т. размягч. ⩾138° и йодным числом > >400 *сг/г.* Пример: Крекинг-дистиллят с т. кип. 16—121°, содержащий (вес.%) 20—25 диолефиновых, 30—35 ароматич., 2—4 парафиновых и 35—40 моноолефиновых углеводородов, нагревают 8—10 час. при 149—204° и 7—28 *ат*, получают ~20 диолефиновых Д, которые выделяют перегонкой в остатке. Крекированием полученных Д при 204—371° и 0—0,7 *ати* получают ПК, содержащий 50—60% мономеров I, метилциклопентадиена (II), диметилциклопентадиена и других циклич. диолефинов и 40—50% Д ациклич. диолефинов. Из ПК отгоняют I, остаток разбавляют фракцией $C_6 - C_7$ ароматич. или парафиновых углеводородов и полимеризуют в течение 10—60 мин. с BF_3 при т-ре от —18 до 38°, с $AlCl_3$ при < 93°. Полученный р-р С промывают водой и из него отгоняют р-ритель и непрореагировавшие углеводороды. При полимеризации ПК, содержавшего (вес.%) 24 I, 53,7 II, а также другие диолефины, с 1 вес.% $AlCl_3$ при 35—40° было получено 40 вес.% С с т. размягч. 160°. С применяются как вяжущие в-ва при изготовлении, напр., плиток для полов.
А. Равикович

48187 П. **Периодический регенеративный процесс и аппаратура для него.** Хаш (Semi-make and heat regenerative process and apparatus. Hasche Rudolph Leonard) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2755321, 17.07.56

Предложен периодич. процесс получения непредельных углеводородов в регенеративных печах. В рабочий период невоспламеняющаяся смесь исходных углеводородов (ИУ) и O_2-содержащего газа проходит через множество прямых каналов 1-й регенеративной зоны (РЗ) от ее холодного конца к горячему, где происходит ее термич. конверсия; газы проходят затем в камеру сгорания (КС), где происходит частичное сгорание и дальнейшая термич. конверсия остатка ИУ, и далее в каналы 2-й РЗ от горячего их конца к холодному, где происходит охлаждение продуктов р-ции и нагрев ими регенеративной массы 2-й РЗ. Рабочий период прекращается тогда, когда т-ра в горячем конце 1-й РЗ упадет ниже т-ры, необходимой для термич. конверсии ИУ. В период нагрева топливо вводится в КС, а воздух для горения проходит сначала каналы 2-й РЗ от холодного их конца к горячему, где нагревается и затем поступает в КС для полного сжигания топлива; продукты горения проходят затем каналы 1-й РЗ для ее нагрева. Исходная смесь может содержать 0,1—0,8 ч. (при метане или этане 0,1—0,4 ч.) O_2 на 1 ч. ИУ. Процесс может происходить при атмосферном, повышенном или пониженном (0,2—0,8 *ата*) давлении. При получении ацетилена 1-я РЗ натревается до т-ры 900—1300°; время пребывания газов в 1-й РЗ должно быть ⩽ 0,01 и в КС ⩽ 0,02 сек.; рабочий период прекращается, когда т-ра в 1-й РЗ упадет до 900—1000°; ИУ может вводиться в печь вместе с O_2-содержащим газом и разбавителем; продолжительность рабочего периода 30—100 сек. Примеры: 1. Смесь 33 объемов природного газа и 67 объемов водяного пара конвертировались при давл. 0,5 *ата* и времени пребывания в каждой из РЗ 0,05 и в КС 0,01 сек. Получаемый газ содержал (в об. %): CO_2 1,1; C_2H_2 7,8; C_2H_4 0,9; CO 8,1; H_2 63,6, $CH_4$17,3; N_2 1,2. 2. При переработке тем же способом пропана при атмосферном давлении и т-ре 1100°, конечный газ содержал (в об. %): CO_2 0,7; C_2H_2 1,4; C_2H_4 23.8; C_3H_6 6,0; C_6H_6 1,0; H_2 24,2; CH_4 32,4; C_3H_8 10,5. 3. При переработке смеси природного газа и воздуха в отношении 45 : 55, при времени пребывания газов в каждой РЗ 0,05 сек. и в КС 0,01 при давл. 0,5 *ата* конечный газ содержал (в об. %): CO_2 1,1; C_2H_2 8,6; C_2H_4 0,7; CO 5,4; H_2 46,8; CH_4 4,4; N_2 33,0. Приведена схема печи.
В. Кельцев

48188 П. **Устройство для полного испарения сжиженного пропана.** Кисима Сёити. Японск. пат. 735, 6.02.56

Устройство состоит из основного баллона, верхняя и нижняя части которого соединены трубками с дополнительным баллоном, из которого отбирается газ. Полное испарение сжиженного газа осуществляется путем перекрывания кранов верхней и нижней трубок.
Ю. Ермаков

48189 П. **Выделение ацетиленовых соединений.** Кол, Ризенфелд (Separation of acetylene compounds. Kohl Arthur L., Riesenfeld Fred C.) [The Fluor Corp., Ltd.]. Пат. США 2773560, 11.12.56

Газы, напр. газы крекинга, содержащие ацетилен (I) и метилацетилен (II), контактируют в зоне абсорбции (ЗА) с моноалкилатом диэтиленгликоля (МД), имеющим т. кип. >175° и алкил которого содержит 1—4 атома С, в результате чего МД абсорбирует I и II. МД поступает в зону стабилизации (ЗС), где из МД десорбируют газы, менее растворимые в МД, чем I и II; из ЗС МД идет в 1-ю зону отпарки ($ЗО_1$), где из МД выделяют I, и затем во 2-ю зону отпарки ($ЗО_2$), где из МД выделяют II. ЗС можно исключить и МД из ЗА направлять в $ЗО_1$. МД из $ЗО_2$ можно возвращать в ЗА, непосредственно или после теплообмена с МД, идущим из ЗА. Часть МД из $ЗО_2$ можно направлять в ЗС (на орошение). Выделение из МД I в $ЗО_1$ и II в $ЗО_2$ можно достигать за счет поддержания соответствующих давлений и т-р; нагретый в $ЗО_2$ МД на пути в ЗА охлаждают. Приложены 3 варианта схемы процесса.
А. Равикович

48190 П. **Устройство, обеспечивающее безопасность при работе со сжатым ацетиленом.** Сакусабэ Такэо. Японск. пат. 7586, 18.11.54

Предложено устройство, устраняющее опасности, возникающие при резком падении или повышении давления при работе со сжатым C_2H_2. Устройство представляет собой цилиндрич. буферный сосуд, состоящий из 3 отделений, с системой прямых и обратных клапанов.
Ю. Ермаков

48191 П. **Способ и приспособление для аккумуляции и использования окружающего тепла в баллонах сжиженного газа.** Делорм (Procédé et dispositif pour accumuler et appliguer la chaleur ambiante notamment aux bouteilles de gaz liquéfiés. Delorme Carlos Andres), Франц. пат. 1112085, 8.03.56

При отборе газа (напр., бутана) из баллона сжиженного газа его т-ра в баллоне может настолько понижаться, что упругость паров окажется недостаточной для подачи газа по коммуникациям к месту потребления. Предложен способ предотвращения этого явления, заключающийся в том, что внутри баллона, в нижней его части, устанавливается герметич. со-

суд, заполненный жидкостью, т-ра застывания которой несколько выше или близка к той т-ре, при которой упругость паров сжиженного углеводорода в баллоне еще достаточна для обеспечения подачи газа к месту потребления. Требуемый подогрев сжиженного газа осуществляется при этом за счет скрытой теплоты замерзания указанной жидкости (H_2O, C_6H_6 и др.). Сосуд может иметь форму прямоугольную, цилиндрич., плоскую, форму змеевика или спирали; он может состоять из нескольких ячеек. Дана схема. К. З.

48192 П. Стабилизация цвета этилированных бензинов арилпроизводными гидрохинона и 1,4-бензохинона. Томпсон, Шилдс (Color stabilization of leaded inhibited gasoline employing aryl derivatives of hydroquinone and 1,4-benzoquinone. Thompson John W., Shields Donald J.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739048, 20.03.56

Патентуется моторное топливо, состоящее в основном из насыщ. углеводородов и подкрашенное одним из красителей для авиатоплив и содержащего 0,066—2,64 *мл/л* ТЭС, от 0,026 до 1,05 *мл/л* $C_2H_2Br_2$, от 0,001 до 0,01 вес. % N, N-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамина и от 0,000003—0,00001 до 0,001—0,01 вес. % стабилизирующей цвет топлива добавки строения $(R)_4C_6(OH)_2$ и $(R)_4C_6(O)_2$, где по меньшей мере один из R — арил- и алкарилуглеводородный радикал с 6—15 атомами C и остальные R представляют атом H и арил- и алкарилуглеводородный радикалы с 6—15 атомами C, напр. *n*-дифенилгидрохинон, *n*-дифенил-1,4-бензохинон, фенилгидрохинон, фенил-1,4-бензохинон, 2,5-ди-*n*-толилгидрохинон. Г. Марголина

48193 П. Синтез углеводородов. Дарт, Сьюмерфорд (Hydrocarbon synthesis. Dart Jack C., Sumerford Simpson D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канд. пат. 518486, 15.11.55

Ценные жидкие продукты получают из CO и H_2 при т-ре 260—370° и 28—42 *ат* в присутствии псевдоожиженного Fe-катализатора и 5—30 вес. % кислорода, введенного инжекцией водяного пара в кол-ве 0,05—0,8 объемов от объема водорода в сырье. Дана схема установки. Ю. Голынец

48194 П. Способ каталитического гидрирования окиси углерода (Process for the catalytic hydrogenation of carbon monoxide [Rheinpreuessen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Англ. пат. 733792, 20.07.55

Предлагается процесс гидрирования CO водяным паром или смесью H_2 и пара в присутствии катализатора (K) из VIII группы периодической системы (при применении в качестве K металла, карбида или нитрида парц. давление пара в смеси CO-пар должно быть $\leqslant 1/2$ от давления смеси), при повышенной т-ре, в присутствии алифатич. соединения, не содержащего олефиновых связей, напр. спирта, альдегида, кетона, углеводорода, амина; углеводороды расщепляются или превращаются в соединения с более высоким мол. весом. Примеры. Смесь CO и пара при т-ре 200—270° и давл. 10—110 *атм* реагируют: 1) с CH_3OH в присутствии Co содержащего K, ThO_2 или Cu на кизельгуре и дает C_2H_5OH, метил- и этилацетаты; 2) с CH_4 в присутствии восстановленного Fe, содержащего Cu и K_2CO_3, и дает главным образом C_2H_6, C_3H_8, немного C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 и C_4H_{10}; 3) с C_5H_{12} в присутствии Fe, на кизельгуре, содержащего Cu, Mg, K_2CO_3 и дает CH_4, C_2H_6, C_2H_4, смесь C_3H_6 и C_4H_8 и основную фракцию — углеводороды с $\geqslant 3$ атомами C; 4) с CH_3NH_2 в присутствии K без носителя, обработанного перед употреблением аммиаком, содержащего Fe, Cu и K_2CO_3 и дает главным образом углеводороды с $\geqslant 3$ атомами C, а также $(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, немного углеводородов с 1 и 2 атомами C и высших аминов; 5) с ацетальдегидом в присутствии восстановленного кобальтового, ториевого или магниевого K на кизельгуре и дает главным образом C_2H_5OH, пропионовый альдегид, немного изопропилового спирта, этилацетата, высших сортов, альдегидов, к-т и сложных эфиров; с ацетоном получаются главным образом изопропиловый спирт, метилэтилкетон, *втор*-бутиловый спирт, пропилацетат, высшие спирты, кетоны, к-ты, сложные эфиры и углеводороды. М. Щекина

48195 П. Способ изготовления топлива в виде стабильной пасты. Альтшулер, Зименауэр (Procédé de préparation d'un combustible sous forme de pâte stable. Altschuler Albert, Simenauer Alfred). Франц. пат. 1118859, 12.06.56

К смеси нефтяных фракций добавляют смесь солей 2-валентных металлов (таких, как Mg, Ca или Mn), жирных к-т: олеиновой, стеариновой, пальмитиновой, линолевой, рицинолевой и олеат аммония, затем соответствующее кол-во р-ра NaOH, после чего кипятят до желаемой консистенции. Для получения пасты достаточно наличие $\sim 2\%$ сухого остатка. После полного охлаждения к пасте можно добавить $\sim 5\%$ органич. р-рителя (диоксана, метанола и др.) М. Пасманик

48196 П. Отверждение топлив сольватированными Al-мылами. Ван-Стрин (Precolvated aluminium soap gellins agents. Van Strien Richard E.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2751360, 19.06.56

Агент для желатинизации топлив с т. кип. 40—315° получают р-цией водн. р-ра $AlCl_3$ с р-ром Na-соли к-ты C_8 изостроения в присутствии $\sim 20\%$ от веса соли органич. к-ты минер. масла с $\eta_{37,50}$ 20—330 *сст*. Осадок Al-соли с адсорбированным маслом промывают, сушат до содержания влаги $< 3\%$ и размалывают. К топливу добавляют 1,5—5% загустителя. Пример. Растворяют 17,6 *г* NaOH в 3380 *г* H_2O, добавляют при размешивании 1460 *г* р-ра Na-изоактаната (I), содержащего 149 *г* NaOH и 426 *г* I, и 60 *г* белого медицинского масла, а затем р-р в 1220 *г* воды, 845 *г* р-ра $AlCl_3$ 32° Be. Сушку ведут при 100°. Е. Покровская

48197 П. Снижение температуры помутнения белых минеральных масел. Зельцман (Cloud point reduction of mineral. Salzmann Leo) [Sonneborn Sonc, white Oils. Inc.]. Пат. США 2731391, 17.01.56

Описывается метод снижения т-ры помутнения (ТП) белого минер. масла (I), содержащего до 1% парафина, на $\leqslant 8,3°$. Для этого I обрабатывают сорбентом (II), полученным при пропитывании носителя (III) р-ром мочевины (IV) в спирте (V). Кол-во IV составляет 2,5 или 5—15 вес. % от общего веса II. В качестве V применяют алифатич. спирты — метанол, этанол, H- или изопропанол, в качестве III могут служить фуллерова земля, силикагель или активированный боксит. Содержание V в II фильтрованием и подсушкой снижают до 4%. На 2 моля II рекомендуется брать 1 моль V. Для получения II можно также тонкоизмельченную IV смешивать с III, смоченным V. В описываемом примере боксит, активированный нагреванием до 371°, вносят в избыток насыщ. р-ра IV в метаноле; полученную суспензию через 1 час отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в вакууме при 82° небольшими порциями в течение различного времени. Затем 250 *мл* I со свойствами: вязкость при 37,8° 76,6 *сст*; т. заст. —23,3°, ТП 3,33°; т. всп. 221°, уд. в. 0,8850, фильтруют через 40 *мл* II. Максим. снижение ТП масла (с 3 до —20°) наблюдается при продолжительности сушки II 75—90 мин. М. Энглин

48198 П. Смазочные композиции. Моррис, Ван-Уинкл, Вильямс (Lubricating compositions. Marris Rupert C., Van Winkle John L., Williams Paul H.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2767142, 16.10.56

Предложена композиция, состоящая в основном из смазочного масла и небольшого, но достаточного кол-ва для стабилизации против окисления и сообщения про-

тивозадирных свойств маслу, галоидированного Р-соединения, имеющего общую ф-лу $X \leftarrow P(XR_1)\dot{J}R$, где X—O или S; J — Cl или Br: R_1 — H, алкил, арил, алкарил, аралкил, циклич. радикал или катион; R — углеводородный радикал, содержащий ⩾ 1 атома галоида (полигалоидированный алкил C_4). Добавляют трихлорметанхлорфосфиновую к-ту (I) и ее соли (с Na, Ca, ди-*н*-бутиламином или ди-2-этилгексиламином), бутилтрихлорметанхлорфосфинат, трибром- или трихлорметанбромфосфиновую к-ту. Пример. А. В колбе перемешивают $AlCl_3$ (*г*) 333 и 3000 CCl_4, нагревают до 40° и постепенно добавляют 343 PCl_3, т-ру поддерживают 40—45° 2 часа и фильтруют. Из полученного комплекса (II) удаляют следы CCl_4 в вакууме при 100°. Т-ра плавления II 100° [из CH_2Cl_2 (III)]. Б. В сосуд, содержащий (*г*) 710 льда, 237 конц. HCl и 1060 III при —5° быстро прибавляют при перемешивании 300 II; т-ру поддерживают между 0° и —5°. Через 30 мин. гидролиз заканчивается, водн. слой отделяют, III отгоняют. Получают 167 *г* Cl_3CPOCl_2 (IV), т. пл. 112—113° (после сублимации). В. В сосуд, содержащий ∼250 *г* воды, нагретой до 40°, прибавляют 100 *г* IV, перемешивают и отгоняют воду и HCl. Получают ∼92 *г* I, т. пл. 73°. М. Руденко

48199 П. Смазочное масло. **Талли, Фаукс, Каттанео** (Schmieröl. Talley Samuel Kinter, Fowkes Frederick Mayhow, Cattaneo Alfredo Giovanni) [N. B. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 942584, 3.05.56

Для снижения расхода в двигателе маловязкого минер. смазочного масла (вязкость при 99° < 6 *сст*) к нему добавляют 0,01—5 вес.% (на смесь) перфторированной или перхлорированной органич. к-ты, либо производного ее, напр., хлорангидрида, эфира, соли, амида, имида. Одновременно к маслу можно добавлять антикоррозионные и другие присадки. Пример. Состав масла (в %): перфторкаприламида 0,2; Ca-соли маслорастворимых нефтяных сульфокислот 0,4 (считая на сульфат); остальное моторное масло SAE-5W. При пробеге автомобиля на этом масле 8000 *км* получена экономия масла 70%. А. Равикович

48200 П. **Смазочный материал и его приготовление. Швейтцер** (Schmiermittel und Verfahren zu ihrer Herstellung. Schweitzer Otto [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 946650, 2.08.56

Предлагаются смазочные средства на основе минер. или синтетич. масла, содержащие 2—20 вес. ч. тонкоразмельченных окислов металлов или металлоидов, особенно SiO_2, полученной разложением в газовой фазе галоидных соединений Si, с добавкой 0,5—5,0% окиси стирола. М. Энглин

48201 П. **Смазочные масла с присадками. Микешка, Липпинкотт, Попкин** (Lubricating oil additives. Mikeska Louis A., Lippincott Samuel B., Popkin Alexander H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 523970, 17.04.56

Предлагается смазочная композиция, состоящая из минер. смазочного масла и 0,05—10 вес. % сополимера малеинового ангидрида и винилалкилового эфира с 10—14 атомами C в алкиле. Саполимер этерифицирован алифатич. спиртом с 14 атомами C, напр. смесью спиртов, полученных гидрогенизацией коксового масла. М. Энглин

48202 П **Смазочный материал** (Schmiermittel [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 943188, 17.05.56

В качестве смазочного материала предлагаются эфиры кремневой к-ты (ЭКК) с общей ф-лой $(RX)_3$—Si—Y, где R — алкил с 6—20 атомами C, X—O или S и Y = =X—R′—X—Si—$(RX)_3$ для случая, когда X—O, или RX, если X—S; R′ — остаток гликоля или тиогликоля. Исходным сырьем для получения ЭКК служат $SiCl_4$ и меркаптаны, напр., октил-, гексадецил- и додецилмеркаптан, или гликоли и тиогликоли. ЭКК пригодны для смазки реактивных двигателей. Н. Щеголев

48203 П. **Смазочная композиция для фильтров, содержащая парафин или воск и полиэтилен. Фор** (Wax and polyethylene for filter adhesives. Foehr Edward G.) [California Research Corp.]. Пат. США 2762775, 11.09.56

Клейкая композиция для фильтров (напр., применяемых для удаления твердых частиц пыли из газов), состоящая в основном из минер. смазочного масла и 1—10 (4—6) вес.% загустителя, представляющего собой смесь нефтяного парафина или пчелиного воска (I) и полиэтилена (II). Мол. отношение I : II составляет 0,5—12 (2—5), т. пл. I 90—140°, мол. в. II 10 000—40 000 (15 000—25 000). Г. М.

48204 П. **Смазка для металлических вальцев. Спроул, Кинг** (Lubricant for metal rolling mills. Sproule Lorne W., King Laurence F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канадск. пат. 523971, 17.04.56

Предложено эмульсионное масло следующего состава (в %): концентрата, содержащего 65% сульфоната Na и 35% минер. масла, 14,0; нафтеновых к-т 2,25; NaOH 0,35; воды 0,10; диэтиленгликоля 1,1; спермацетового масла 32,0 и минер. масла с вязкостью 38,6 *сст* при 99° 50,2. М. Энглин

48205 П. **Получение смазочных масел, стабильных к окислению. Джезл, Шнейдер** (Production of oxidation resistant lubricating oils. Jezl James L., Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2767131, 16.10.56

Для получения смазочных масел (М) с высокой стабильностью к окислению М разделяют на твердом адсорбенте напр. на SiO_2, γ-Al_2O_3 или активированном угле на фракции (А) — содержащую преимущественно предельные углеводороды (I), (Б) — содержащую преимущественно моноциклич. ароматич. углеводороды (II) и (В) — содержащую преимущественно полициклич. ароматич. углеводороды (III). (Б) и (В) можно получать как последовательной десорбцией после отделения (А), так и путем повторного разделения на адсорбенте выделенной общей фракции В III. Б гидрируют (по обычному методу) и получают фракцию (Г), содержащую преимущественно I. Смешивают (А), (В) и (Г) в таких кол-вах, чтобы отношение I к III было в пределах от 95 : 5 до 1 : 1. В варианте процесса М разделяют на фракции: А, содержащую все I и все II, и Б, содержащую все III. А гидрируют для превращения в основном всех II в I и смешивают с Б в отношениях от 95 : 5 до 1 : 1. По третьему варианту М разделяют на фракции А — I, Б II в бициклич. III и В — трициклич. ароматич. углеводороды и ароматич. углеводороды с более высокой цикличностью. Б гидрируют и смешивают все фракции в таких кол-вах, чтобы отношение I : III было в пределах от 95 : 5 до 1 : 1. По всем вариантам получают М с высокой стабильностью к окислению. Е. Покровская

48206 П. **Способ изготовления смазочных масел. Кёльбель, Мёйзель** (Verfahren zur Herstellung von Schmierölen. Kölbel Herbert, Meusel Albert) [Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Пат. ФРГ 944668, 21.06.56

Смазочные масла получают путем полимеризации или конденсации ненасыщ. или хлорированных насыщ. углеводородов, содержащих ⩾6 атомов C и полученных предпочтительно при гидрировании CO, между собой или с ароматич. углеводородами в присутствии HF. Можно применять при этом как разбавитель тяжелый бензин (т. кип. 150—220°) гидрирования CO. Пример. 2,5 *кг* фракции 160—195°

синтетич. бензина, содержащего 43,5% олефинов, взбалтывают в сосуде с медной обкладкой с 0,35 *кг* HF в течение 40 час. при комнатной т-ре или 31 час. при ~ 100°. Продукт р-ции нейтрализуют р-ром соды, высушивают K_2CO_3, обрабатывают ~2% отбеливающей земли, фильтруют и из фильтрата отгоняют фракцию до 200° при 15 *мм* рт. ст. Остается 0,6 *кг* масла с вязкостью ~47 *сст* при 50°. А. Равикович

48207 П. **Изоляционное масло для конденсаторов.** Ямаути Итиро [Мацусита денки сангйо кабусики кайся]. Японск. пат. 9189, 17.12.55

В качестве изоляционного масла для конденсаторов предложено применять смесь из 100 ч. тетрахлордифенила и 1 ч. дифенилсульфона. Ю. Ермаков

48208 П. **Ингибитор коррозии в масляной фазе антифриза.** Холтер, Анне (Oil phase antifreeze inhibitor. Holter Cameron B., Anné Charles T.) [Texas Co.]. Пат. США 765278, 2.10.56

К антифризу, состоящему из водн. р-ра многоатомного спирта (напр., этиленгликоля), содержащего в качестве ингибитора коррозии борат щел.-зем. металла или фосфат или силикат щел. металла, добавляют ~1% масляной фазы, состоящей из высококипящего минер. масла, предпочтительно нафтенового, или смеси минер. масла с 20—60 вес.% спермацетового масла с добавкой 0,5—5 вес.% 2-бензотиазил-N,N-диэтилтиокарбамилсульфида. Е. Покровская

48209 П. **Присадка к смазочному маслу.** Кросс, Бартлетт (Mineral oil additive. Cross Thomas, Jr, Bartlett Jeffrey H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733235, 31.01.56

Предложена новая антиокислительная присадка — продукт р-ции, проводимой при т-ре 93—260° соединения, содержащего P и S, напр. P_2S_5, в кол-ве 0,2—1,5 моля, с 1 молем эфира алкенилянтарной к-ты с ф-лой $(R_1OCO-CHR-CH_2-COO)_nM$, где R — алкенил, содержащий 4—24 атома С, R_1 — алкил или алкенил $C_1-C_{30}(C_6-C_{20})$, M такой же радикал, как R_1, или металл I или II группы, или же атом H, а *n* равно 1 или 2. Е. Покровская

48210 П. **Улучшение механической стабильности и консистенции консистентных смазок.** Метеньe, Коэн (Amélioration de la stabilité mécanique et de la consistance des graisses lubrifiantes. Metenier R., Cohen M.) [Esso Standard (Soc. An. Française)]. Франц. пат. 1127485, 17.12.56

Предложены консистентные смазки с улучшенной механич. и термич. стабильностью, не теряющие стабильность и гомогенность при резком охлаждении. Минер. или синтетич. масло с вязкостью при 37,8° 15—433 (18—217) *сст* и индексом вязкости 0—160 (> 60) загущают 3—30% щел. или щел.-зем. (лучше Na или Li) мыла и добавляют 0,1—5,0 (0,1—2,0) стабилизирующего и диспергирующего агента с общей ф-лой $RO-(C_2H_4O)_a-(C_nH_{2n}O)_b-(C_2H_4O)_c-R$, где *a*, *b* и *c* — целые числа, *n* — число > 2, а R — атом H или углеводородный радикал или ацильная группа. Группы (C_2H_4O) составляют 16—60 вес.% от всего агента; мол. вес группы $(C_nH_{2n}O)_a$ выше 800; группа $(C_nH_{2n}O)_b$ может быть группой $(C_3H_6O)_b$. Смазка может содержать другие присадки в кол-ве 0,1—2,0 вес.%. Е. Покровская

48211 П. **Приготовление комплексов мыло-соль с применением кислой соли в производстве консистентных смазок.** Моруэй (Preparation of soap-salt complexes utilizing preformed acid salt. Morway Arnold J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2735815, 21.02.56

Консистентную смазку (С) готовят путем загущения смазочного масла (М) мыло-солевой композицией (МСК) в кол-ве 2—30 (10—20) вес.% на С, для чего кислую уксуснокислую соль (УС), имеющую ф-лу $M(C_2H_3O_2)_2\cdot(C_2H_4O_2)_n$, где M — Ca, Ba или Sr, *n* — 1, 2 или 3, смешивают с М и высокомол. карбоновой к-той (К), имеющей 18—22 атома С напр. из гидрированного рыбьего жира. Полученную смесь нагревают с основанием металла (напр., щел.-зем.), взятым в кол-ве, достаточном для нейтр-ции УС и К, при т-ре 232—238° и в течение времени, требующегося для образования МСК из УС, К и основания металла. Молярное отношение в МСК нейтрализованная УС: мыло-0,5—40 : 1 (7 — 40 : 1, 8 — 25 : 1, 0,5 — 3 : 1). Пример. Смесь (в ч.) из 81,5 М нафтенового основания с вязкостью 9 *сст* при 99°, 3 $Ca(OH)_2$, 2 технич. стеариновой к-ты из гидрированного рыбьего жира, 2 гидрированного касторового масла и 11 кислого уксуснокислого Ca нагревали 3 часа при ~260°, после чего охладили за 3 часа до ~ 121°, добавили 0,5 фенил-α-нафтиламина, охладили до ~93° и гомогенизировали. Полученная С имела отличную гладкую текстуру, т. каплепадения > 149°, пенетрацию при 25° без перемешивания 210. А. Равикович

48212 П. **Бентонитовые комплексы и консистентные смазки на основе этих комплексов.** Эриксон (Bentonite complexes and greases derived therefrom. Erickson John G.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2767189, 16.10.56

Предложены бентонитовые комплексы, состоящие в основном из продуктов р-ции бентонита и (а) 4-замещ. аммониевого соединения с ф-лой ARQ, в которой A первичная, вторичная или третичная аминогруппа с алкилами C_1-C_{18} или же аминогруппа, представляющая собой часть гетероцикла, R — алкилен или полиоксиалкилен, а Q — 4-замещ. аммониевая группа, в которой атом N замещен алкилами C_1-C_{18}. 2-е из реагирующих в-в (б) — 4-замещ. аммониевое соединение с 2 алкилами C_8-C_{22}, в котором атом N связан либо с 2 алкилами C_1-C_4, либо входит в состав гетероцикла. Кол-во (а) составляет < 1 *экв* на 10 *экв* (б) но должно быть достаточно для загущения смазки, приготовленной на основе этого комплекса. Общее кол-во (а) и (б) должно быть таково, чтобы все способные к обмену катионы бентонита были замещены на катионы (а) и (б). Пример. Трибутиламин нагревают с избытком дихлорэтилового эфира этиленгликоля; после отделения этого реагента остается соединение $ClCH_2CH_2O$-$CH_2CH_2OCH_2CH_2N(C_4H_9)_3(Cl)$, которое нагревают с диэтиламином и получают хлоргидрат 2-[2-(2-диэтиламиноэтокси)этокси]-этилтрибутиламмоний хлорида. 0,07 ч. полученного продукта растворяют в воде и добавляют к 1000 ч. 1% водн. дисперсии бентонита. Затем добавляют р-р 5,5 ч. хлористого диоктадецилдиметиламмония в *изо*-C_3H_7OH. Смесь фильтруют, осадок промывают и сушат. При замешивании в тяжелом минер. масле 10% этого размолотого продукта получена смазка с загущенностью 950; с 5% продукта — смазка с загущенностью 150, не выделяющая масла при стоянии. Аналогичная смазка на бентоните без добавления 4-замещ. аммониевого соединения с 10% продукта имела загущенность 125, с 5% того же продукта при стоянии выделяла масло. Е. Покровская

48213 П. **Смазки.** Питерсон, Стросс (Schmierfette. Peterson Walter Howard, Stross Fred Helmut) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 939946, 8.03.56

Основой смазки служит минер. масло, напр. брайтсток, к которому добавляют неорганич. загуститель, напр. SiO_2, или глину, и 5—25% в-ва, способного давать водород, напр. нафтенового углеводорода, вместе с 0,0025% (лучше 1—10%) катализатора переноса H, напр. смеси Al_2O_3 с окислами других элементов. М. Энглин

48214 П. Смазка (Schmierfett) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 947187, 9.08.56

Предлагаются смазки на основе минер. или синтетич. смазочного масла, содержащие щел. или щел.-зем. мыла органич. к-т с добавкой 2—30 вес.% солей тех же металлов и оксиарилкарбоновых к-т, напр. оксифенилстеариновой (I). Пример. Смесь 20 ч. I с 24 ч. дистиллятного масла кислотной очистки (вязкость 7,5 *сст* при 98,9°) нагревают до 66°, прибавляют 3 ч. лед. CH_3COOH и 5 ч. 40%-ного водн. р-ра NaOH. Смесь нагревают до 121° и добавляют еще 48 ч. масла, поднимают т-ру до 204° и охлаждают продукт.

М. Энглин

48215 П. Литиевая смазка с эфирофосфатным разбавителем. Баткок (Lithium soap grease with phosphate ester vehicle. Butcosk Richard A.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2737493, 6.03.56

Предлагается состав консистентной смазки, состоящей из: 1) ≥ 60 вес.% разбавителя — диалилмоноарилового эфира фосфорной к-ты, напр. дибутилмонофенилфосфата, 2) Li-мыла жирной к-ты, напр. Li-стеарата, в кол-ве 4—30 вес.% от кол-ва смазки и 3) металлич. соли (Li или Al) монокарбоновой алифатич. к-ты с 6—10 атомами C в кол-ве 0,2—10,0 вес.% на смазку. Метод получения указанной смазки заключается в смешении в нужной пропорции продуктов, нагревании при перемешивании до т-р 32—260° в течение 0,5—4 час., охлаждении и растирании полученной смеси.

Л. Пашковская

48216 П. Консистентные смазки на основе фосфатов. Метенье (Graisses lubrifiantes à base de phosphates Metenier R.) [Esso Standard (Soc. An. Française)]. Франц. пат. 1126601, 27.11.56

Для получения консистентных смазок с высокой противоокислительной стабильностью к минер. или синтетич. маслу с вязкостью 15—433 (18—217) *сст* при 37,8° и индексом вязкости 0—160 добавляют 3—30 вес.% мыла щел. или щел.-зем. металла (предпочтительно Li или Ca, либо смеси Li-Ca) и 0,05—2,0 (0,1—0,5) вес.% безводн. фосфата щел.-зем. металла, напр. Ca. Смазка может содержать также другие присадки в кол-ве 0,1—2,0 вес.%.

Е. Покровская

48217 П. Смазки (Schmierfette) [Standart Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 942526, 3.05.56

Предложено к смазкам на основе синтетич. или минер. смазочного масла, содержащим в качестве загустителя 5—40% Na-солей насыщ. жирных к-т с 12—24 атомами C, добавлять 0,5—10 вес.% безводн. Na_3PO_4. Пример. Для получения смазки смешивают (в вес. ч.): стеариновой к-ты 22; минер. масла 69,6 (вязкость при 37,8° 70 *сст*); NaOH 4,5 (в водн. р-ре), $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 9,1 или 3,9 безводн. Смесь нагревают до омыления и удаления воды.

М. Энглин

48218 П. Смазочное средство на силоксановой основе. Керри (Schmiermittel auf Siloxangrundlage. Currie Chester Carlyle) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 942522, 3.05.56

В качестве смазочного средства предлагается применять жидкие смешанные силоксановые полимеризаты, в которых отношение атомов галоида, связанных с арильными остатками, к числу атомов Si составляет от 0,05 : 1 до 5 : 1. К смеси добавляют 0,01—5 вес.% Cu-, Pb- или Mg-солей алифатич. к-т с 4—9 атомами C, напр. 2-этилкапроновой.

М. Энглин

48219 П. Синтетические смазочные композиции. Хор, Кришай (Composition lubrifiantes synthétiques. Hoare Michael Frederick, Krischai Hans Georg) [Standard oil development Co.]. Франц. пат. 1110580, 14.02.56

Предлагается метод стабилизации вязкости при низких т-рах для синтетич. смазочных композиций (ССК) типа смесей синтетич. сложных эфиров, в состав которых входят комплексные сложные эфиры (КСЭ) в кол-ве 20 об.% и более. Метод состоит в нагревании ССК с небольшим кол-вом (≥0,5%) активированного древесного угля при т-ре > 100° (предпочтительно 140—160°) в течение 5—120 мин. (предпочтительно 10—60 мин.) с последующей фильтрацией. Метод рекомендуется для ССК, в состав которых входит от 20 до 75 об.% КСЭ и 80—25 об.% сложных эфиров двуосновных к-т. Состав КСЭ выражается следующими ф-лами; $R_2OOCR_1COOR_2'$, $R_2OOCR_1COOR_4OOCR'_3$, $R_3COOR_4OOCR_3'$, $R_2(OOCR_1COOR_4)_nOOCR_1'COOR_2'$, $R_3COOR_4(OOCR_1COOR'_4)_nOOCR_3'$, где n — число от 1 до 6, целое или дробное (среднее значение для смеси соединений); R_1 и R_1' — остатки дикарбоновых к-т: $HOOCR_1COOH$; R_2 и R_2' — остатки алифатич. одноатомных спиртов R_2OH с числом атомов C от 4 до 18, которые могут содержать простые эфирные или тиоэфирные группы. Желательно применение спиртов оксосинтеза разветвленной структуры. R_3 и R_3' — остатки алифатич. монокарбоновых к-т R_3COOH, содержащих до 22 атомов C; R_4 и R_4' — остатки гликолей: HOR_4OH, предпочтительно из ряда алкилен- или полиалкиленгликолей, напр. полиэтиленгликоли от ди- до декаэтиленгликоля или гликоли общей ф-лы $HO(CH_2)_nOH$, где n равно 3—12. Мол. веса и структура сложных эфиров должны быть такими, чтобы ССК имела вязкость от 1 до 20, предпочтительно от 3 до 10 *сст*, при 98,8°. Пример: готовят смесь из 60 об.% КСЭ и 40 об.% динонилового эфира себациновой к-ты. КСЭ получают из 2-этилгексанола, себациновой к-ты и полигликоля с мол. в. 200 (тетраэтиленгликоль), при этом в 1-й стадии образуется неполный эфир полигликоля и к-ты, затем во 2-й стадии этерифицируют кислый продукт с помощью одноатомного спирта, как это описано в англ. пат. 666697 от 1 сентября 1948 г. Смесь нагревают при перемешивании с 2 вес.% активированного древесного угля при 150° в течение 30 мин. и фильтруют. В результате такой обработки первоначальная вязкость ССК при —40 повысилась с 11 500 до 12 000 *сст*, а после 17 час. хранения при —40 до 12 400 *сст*, в то время как вязкость необработанной ССК в тех же условиях хранения повышалась до 60 000 *сст*.

Г. Марголина

48220 П. Синтетические смазочные материалы. Хор, Кришай (Lubrifiants synthétiques. Hoare M. F., Krischai H. G.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1110221, 9.02.56.

Способ стабилизации вязкостных свойств при низких т-рах синтетич. смазочных масел на основе сложных эфиров состоит в нагревании его в течение 5—120 (10—60) мин. при т-ре > 100° (170—190°) с > 0,1 (предпочтительно 0,2—2% от общего веса смеси) соли сильного органич. основания общей ф-лы $R'''HN{-}C(NR'){-}NHR''$, где R', R'' и R''' — углеводородные радикалы ≤ C_{10} (предпочтительно ≤ C_4) или H. После нагревания реакционную смесь фильтруют. Пример. Смесь 60 об.% эфирного комплекса и 40 об.% динонилсебацината нагревается при перемешивании с 1 вес.% углекислого гуанидина при 180° в течение 50 мин.; при этом осаждается небольшое кол-во смолистого темного в-ва и выделяется CO_2. До обработки смесь имеет вязкость 11 500 *сст* при —40°, после 17 час. хранения при —40° вязкость повышается до 60 000. После обработки вязкость при —40° составляет 11 770 *сст*, после 17 час. хранения при —40° вязкость повышается до 12 360 *сст*. Предлагаемые масла предназначаются для смазки авиационных газовых турбин.

М. Руденко

48221 П. Пиридиновые соединения, замещенные кремнийорганическими радикалами. Соммер (Ру-

ridines substituées par des radicaux organosiliciques. Sommer Leo Harry) [Dow corning corp.]. Франц. пат. 1110558, 14.02.56

Патентуются органосилилпиридины (I), получаемые взаимодействием 2-пиколиллития с $ClCH_2Si(CH_3)_2R$ и линейные полисилоксаны, получаемые взаимодействием I с конц. H_2SO_4 и обработкой продукта р-ции водн. щелочью. Описанные соединения могут найти применение в качестве р-рителей и смазочных в-в.

А. Травин

48222 П. Поддержание в чистоте смазочных масел в процессе их работы в двигателях, особенно в дизелях (Perfectionnements apportés aux procédér pour entretenir les huiles de graissage en service, notamment celles des moteurs Diesel) [Soc. An. des Appareils Centrifuges]. Франц. пат. 1127552, 19.12.56

Смазочные масла (М) при циркуляции во время работы в двигателях подвергают очистке при помощи фильтрации и (или) центрифугирования и хим. обработке путем пропускания М по поверхности твердых нейтрализующих в-в (НВ), способных реагировать с такими агрессивными компонентами (АК) М, как минер. к-ты, но не действующих на полезные растворимые в масле соединения, особенно присадки, причем в результате р-ции между НВ и АК образуются продукты, которые могут удаляться из М при фильтрации и центрифугировании. Как НВ особенно пригодны карбонаты щел.-зем. металлов, лучше в чистом состоянии, с большой поверхностью, для чего порошок карбоната может быть агломерирован при помощи вяжущего в-ва, нерастворимого в М и не адсорбирующего присадки, напр. альбумина, желатина, обработанного формалином для нерастворимости в М, и т. п., или спрессован, напр., в кубики (длина ребра несколько сантиметров. Приводятся схемы очищающего устройства.

А. Равикович

48223 П. *Бис*-(триалкоксисилил)-бензолы в качестве гидравлической жидкости. Уэйенберг (Bis-(trialkoxysilyl)benzanes and their use. Weyenberg Donald R.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2713064, 12.07.55

Жидкость для гидравлич. систем, состоящая главным образом из *бис*-(триалкоксисилил)-бензола ф-лы $(RO)_3SiC_6H_4Si(OR)_3$, где R — насыщ., разветвленный, алифатич. радикал с 4—12 атомами С.

А. Нагаткина

48224 П. Смазочные композиции для обработки металлов. Ример (Metal working lubricating compositions. Reamer Thomas E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2722515, 1.11.55

Предлагаются следующие составы концентратов смазочных эмульсий для обработки металлов (в %): непродутого битума 35—40; октадециламиновой соли монобутилового эфира трихлорметанфосфоновой к-ты 1; литопона 10; ацетата октадециламмония 5; воды 49—46.

А. Равикович

48225 П. Водные эмульсии как смазка для обработки металла (Aqueous emulsions suitable as metal-working lubricants) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 733783, 20.07.55

Эмульсии, пригодные для использования в качестве смазки при обработке металла, содержат диспергированные в гомог. водн. фазе твердые парафиновые углеводороды, преимущественно изостроения (УВ), эмульгатор и присадку, придающую маслянистость. Кол-во УВ больше, чем сумма двух последних. Парафин должен содержать по крайней мере 75% изопарафинов. Получить парафин можно путем фракционировки тяжелых дистиллятов минер. масла или из остатка вакуумной дистилляции нефти; возможно использование окисленных парафинов тяжелых дистиллятов. Т-ра плавления парафина от 4,5 до 48,9°, мол. в. 400—1100. Эмульгаторами являются преимущественно анионные поверхностноактивные в-ва, напр. соли высокомолекулярных жирных к-т, органич. сульфокислот, алкилфосфорных к-т и алканфосфокислот. Характерные примеры: Na-, K-, Li-, Ca-, Ba-, Sr- и Zn-соли пальмитиновой, олеиновой (I), стеариновой (II), рицинолевой (III), линолевой и 12-оксистеар..новой (IV) к-т, нефтяных сульфокислот, алкилированных нафталинсульфокислот, алкилированных фенолсульфокислот; сложные эфиры сульфоянтарных к-т, напр. диоктилнатрийсульфосукцинат, и соли монобутилбензолфосфокислоты. Присадки, сообщающие маслянистость, являются органич. к-тами или их сложными эфирами, амидами или аминосолями, напр.: (I), (III), (IV), C_{12-16}-алкил- или алкенилянтарная к-ты и ее монобутиловый эфир, лимонная к-та, алкилвинные к-ты, C_{12-16}-алкилсукцинамид, бутилфталевая к-та, нефтяные сульфокислоты, сульфированная олеиновая к-та, 2-этилгексил-себацинат, осерненофосфоризированное касторовое масло и др., монобутиловый эфир трихлорметанфосфокислоты и его аминосоли. Эти эмульсии могут также содержать незначительные кол-ва солей: салициловой к-ты, нитритов, хроматов, фосфатов; жиров, напр. лярда, пальмового и касторового масел, ланолина; аминов, напр. фенил-α-нафтиламина и др. Рекомендуемые образцы сравниваются с составами, содержащими: а) твердый жир, натриевое мыло, свободную жирную к-ту и воду, б) парафин, натриевое мыло и воду и с) пальмовое масло, мыло и воду.

Р. Ошер

48226 П. Фильтр для жидкостей. Алиджан (Flüssigkeitsfilter aus übereinandergestagelten Filtrierscheiben. Ahlijian Kirk) [Fram Corp.]. Пат. ФРГ 960626, 28.03.57

Описан фильтр для жидкостей, напр. смазочного масла для двигателей внутреннего сгорания, составленный из нескольких кольцеобразных, наложенных друг на друга дисков.

М. Пасманик

48227 П. Приготовление массы для подшипников. Хасимото Масао [Канэтоги кагаку кабусики кайся]. Японск. пат. 4048, 14.06.55

Предложен способ изготовления массы для подшипников, работающих при большой нагрузке. В центре формы для изготовления подшипника закрепляется ядро из волокнистого эластичного материала (шерсть, хлопчатобумажное волокно, шелк или тонкая металлич. проволока). В форму заливается 7%-ный водн. р-р поливинилового спирта (степень полимеризации 1100); pH р-ра < 4. В р-р подмешивается мелко нарезанный волос (в кол-ве ~1%), смесь перемешивается для удаления пузырьков, затем на каждые 15 объемов р-ра добавляется 1 объем 35%-ного формалина. При 60° за 6 час. происходит конденсация. Полученная пористая масса при работе подшипника впитывает масло; масло скопляется в ядре из волокнистого материала. Это обеспечивает равномерную смазку оси. Поверхность полученного подшипника устойчива к истиранию.

Ю. Ермаков

48228 П. Прибор для определения смолистых веществ в нефтепродуктах. Кобата, Сйодзо, Исида, Масааки [Мицубиси сэкию кабусики кайся]. Японск. пат. 8850, 1.12.55

Испытуемый нефтепродукт, профильтрованный сквозь металлич. сетку 100 меш, из термостатированной воронки с мешалкой непрерывно поступает в 1-й сосуд с постоянным уровнем; излишняя жидкость сливается в нижний сосуд и закачивается в воронку. Во всей системе поддерживается постоянная т-ра. Из 1-го сосуда нефтепродукт под постоянным давлением проходит через металлич. сетку 300 меш. Определение смолистых в-в основано на увеличении сопротив-

ния сетки из-за отложения смолистых в-в по мере протекания сквозь нее нефтепродукта. Измеряется время вытекания определенного кол-ва жидкости через 30 сек. (S_1) и 15 мин. (S_2) после начала измерения. Степень уменьшения кол-ва проходящей жидкости подсчитывается по ф-ле $a = (S_2 - S_1)/S_1$. Хорошему, среднему и низкому качеству нефтепродукта соответствуют значения a соответственно $< 1{,}5$; 1,5—3,0 и 3,0—4,5. Ю. Ермаков

48229 П. **Способ испытания масел и состав реактива, применяемого для этой цели. Бергстром, Ходжсон, Хук** (Method of oil testing and composition therefor. Bergstrom Roland F., Hodgson Thomas S., Hook Harvey E.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2770530, 13.11.56

Предложен реактив (Р) для простого и быстрого определения пригодности масел для дальнейшей работы в двигателе внутреннего сгорания. Р состоит из органич. кислотного индикатора, меняющего цвет в пределах pH 3—6, и в основном нейтр. проявителя, состоящего (об.%) из не менее чем 15 водн. одноатомного спирта, напр. 20—40, водн. этанола, содержащего 0,5—20 воды и 16—30 4-метилпентанола-2, 1—2 многоатомного спирта с мол. весом не выше 160, напр. 0,1—1,5 глицерина, 4—70 (15—35) α-метилнафталина и 4—50 гомог. смеси р-рителей, кипящей при 37,8—204°, с содержанием ароматики 30—70 (на р-ритель). Кол-во индикатора должно составлять 0,0001—0,05 *г/моль* на 1 *л* р-рителя, напр. 0,001—0,002 моля бромкрезол-зеленой и 0,0002—0,04 моля 4-амино-1-нафталиназобензол-4-сульфокислоты или 4-амино-1-нафталиназобензола. При испытании масла каплю масла наносят на пористый белый материал, предпочтительно на фильтровальную бумагу (можно на ткань) и добавляют несколько (1—20) капель указанного Р. Красное кольцо на границе масло — Р указывает на кислотность масла и его непригодность к дальнейшей работе; зеленое — на удовлетворительное качество масла; желтое — на состояние, близкое к неудовлетворительному. Е. Покровская

48230 П. **Метод и аппарат для нанесения смазки на листы металла. Фучинари** (Method and apparatus for applying lubricants to sheet metal. Fucinari Angelo M.) [The H. A. Montgomery Co.]. Пат. США 2774684, 18.12.56

Патентуется способ нанесения смазки (С) на листы металла. С в обычных условиях твердая, не липкая, с т. пл. > 80°. Т-ра покрываемого листа 21—52°. При нанесении С имеет т-ру выше ее т-ры плавления, и начальную толщину пленки 0,025—0,05 *мм*. Под давлением катков толщину пленки доводят до 0,005—0,025 *мм*, обеспечивая лучший ее контакт с листом. Т-ра катков выше т-ры листа, но ниже т-ры плавления С. Машина для нанесения пленки, состоит из пары параллельных цилиндрич. вальцов (В), вращающихся в противоположных направлениях и наносящих С на противоположные поверхности листа; приспособления для подачи С к этим В; пары параллельных цилиндрич. В, вращающихся в противоположных направлениях и предназначенных для доведения покрытия до желаемой толщины; приспособления для создания желаемого давления и т-ры, причем т-ра 2-й пары В должна быть ниже, чем 1-й. М. Пасманик

См. также: Общие вопросы 47674. Происхождение нефти и газа 46312—46319, 46147. Хим. переработка нефти 46033—46035. Газы нефтепереработки 47669. Очистка нефти и газов 47666. Сточные воды нефтепереработки 47190, 47194, 47228. Техника безопасности на нефтеперерабат. з-дах 47265—47289, 47291. Анализ нефти и нефтепродуктов 46320, 46335

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

48231. **Влияние высоких температур на гигроскопичность древесины. Берсенев А. П.,** Тр. Уральский фил. Акад. стр-ва и архитект. СССР, 1957, сб. 1, 133—137.

При нагревании древесины (Д) до высоких т-р уменьшаются неупорядоченные участки (аморфные части) целлюлозы за счет разрушения части OH-групп и гигроскопичность Д снижается. Некоторая размягченная лигнинная часть клеточных стенок при этом проникает в целлюлозную структуру и также снижает гигроскопичность Д. При продолжительном действии высокой т-ры на Д теряется большее кол-во OH-групп и гигроскопичность Д уменьшается в большей степени. А. Х.

48232. **Относительная плотность рассеяния лучей сердцевиной и заболонью сосны и ели. Асунмаа, Стенберг** (Relative scattering densities in pine heartwood, pine sapwood and spruce. Asunmaa Saara, Steenberg Börje), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 20, 751—761 (англ.; рез. шведск., нем.)

Приведены результаты исследования в электронном микроскопе относительной плотности рассеяния срединной пластинкой и вторичными стенками. Показано, что в 80% случаев исследования тонких поперечных срезов древесины (Д) ядра сосны и в 90% случаев для Д ядра ели плотность рассеяния больше в срединной пластинке и только в 27% — для Д заболони. Плотность рассеяния электронов связана с наличием лигнина в облучаемом в-ве и отсюда следует, что в ядре Д плотность и содержание лигнина в срединной пластинке намного больше, чем в клетках заболони. Судя по распределению интенсивности в снимках, полученных в электронном микроскопе, в клетках Д заболони наблюдается значительная неравномерность в рассеянии электронов, а следовательно и в плотности и содержании лигнина. Различная плотность в-ва в клетках ядра и заболони имеет влияние на скорость пропитки их р-рами. А. Закощиков

48233. **Сорбционный гистерезис и его отношение в толщине древесины. Шнивинд** (Sorption hysteresis in relation to wood thickness. Schniewind Arno P.), Forest Prod. J., 1956, 6, № 6, 225—229 (англ.)

Показано, что влияние толщины древесины на сорбционный гистерезис слабое и что размер древесного образца не является главным фактором, вызывающим устранение эффекта гистерезиса при измерениях сорбции. М. Чочиева

48234. **Изучение химических свойств диоксанлигнина дуба и некоторых хвойных пород. Чочиева М. М., Никитин Н. И.,** Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 12, 1820—1827

Приведены сравнительные данные о составе «сырого» и обработанного горячей водой диоксанлигнина (ДЛ) древесины дуба, ели аянской, пихты белокорой, пихты сахалинской. При обработке горячей водой удалялось 66,7—93,6% углеводов, содержащихся в сыром ДЛ. При окислении ДЛ щел. нитробензолом получен выход альдегидов в 2—5 раз меньше, чем при окислении непосредственно древесины. А. Хованская

48235. **Исследование суберина. IX. Идентификация ненасыщенных кислот в суберине из *Quercus suber* и *Betula verrucosa*. Енсен, Тиннис** (Studies on suberin. Jensen Waldemar, Tinnis Walentin), Paperi ja puu, 1958, 39, № 5, 261-264 (англ.)

Идентифицированы жидкий метиловый эфир 18-окси-9-октадеценовой к-ты $[OHCH_2(CH_2)_7CH=$

$=CH(CH_2)_7COOCH_3]$ и метиловый эфир 8-гексадецен-1,16-дикарбоновой к-ты $[H_3COOC(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7$-$COOCH_3]$, входящие в состав суберина из *Quercus suber* и *Betula verrucosa*. Они одинаковы с эфирами, полученными из коры Рибасом и Сеоане. Сообщение VIII, см. РЖХим, 1958, 74593. В. Высотская

48236. **Экстрактивные вещества древесины. V. Вещества, входящие в состав ядровой древесины *Platycarya strobilacea* Sieb. *et Zucc.* VI. Вещества, входящие в состав ядровой древесины *Machilus thumbergii* Sieb. et Zucc. Кондо, Ито, Суда** (Kondo Tamio, Ito Hiroyuki, Suda Motoshige), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 5, 281—283; № 11, 717—720 (японск.)

Часть IV см. РЖХим, 1958, 33959. Э. Т.

48237. **Термическое разложение гемицеллюлоз хвойной древесины. Сергеева В. Н., Домбург Г. Э.**, Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 155—162

Гемицеллюлозы (ГЦ) еловой древесины получены из еловой холоцеллюлозы по методу, предложенному Хуземаном (J. pract. chem., 1940, 13, 155) для выделения маннана. Препарат еловых ГЦ подвергали термич. деструкции при 225 и 250° и в токе водорода при 175, 225, 250, 275—280 и 330°. Жидкий дистиллят, полученный при начальной (175°) и конечной (330°) т-рах процесса, содержал приблизительно одинаковое кол-во редуцирующих в-в: до инверсии 6,61 и 6,15%, после инверсии 13,22 и 12,77%. Наблюдения за ходом термич. разложения еловых ГЦ в токе водорода и характер термограмм дают основание считать, что наряду с водородными связями внутри и между макромолекулами имеется и хим. связь между пентозанами и гексозанами в древесных ГЦ. А. Хованская

48238. **Термическая деструкция маннана. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н.**, Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 163—169

Процесс термич. разложения разветвленного маннана (М) имеет своеобразный ход (высокотемпературная зона отделения гигроскопич. влаги 120° и сравнительно низкотемпературные экзотермич. эффекты 210 и 260°). Разложение М идет ступенчато и отличается от механизма разложения целлюлозы в этих условиях. В конечной стадии разложения М идут процессы уплотнения осколков М с образованием термически стойких продуктов, содержащих достаточно много кислорода. Термографич. исследованием дрожжевого М и ксилана подтверждена меньшая сопротивляемость к термич. воздействию α-глюкозидной связи, имеющейся в М, по сравнению с β-глюкозидной связью, соединяющей структурные единицы ксилана. А. Хованская

48239. **Термическая деструкция ксилана в глубоком вакууме. Сергеева В. Н., Януземс В. Р.**, Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 171—174

На примере образца ксилана, выделенного из березовой древесины и содержащего 14,5% влаги, 0,82% золы, 90,18% пентозанов, показано, что при 155 и 175° в высоком вакууме расщепление макромолекул пентозанов протекает с образованием новых олигосахаридов со свободными редуцирующими группами; глубокого разрушения в-ва не наступает. Скорость и глубина распада пентозанов зависят от повышения т-ры и длительности нагревания. При термич. воздействии на полисахариды сначала разрываются глюкозидные связи (1,4) в отдельных ослабленных местах молекулы и нарушаются межмолекулярные (ассоциированные) связи. А. Хованская

48240. **Выделение концентрированной пропионовой кислоты из экстракционной черной кислоты. Сумароков В. П., Володуцкая З. М.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 19—20

Разгонку экстракционной черной к-ты, содержащей летучих к-т (в %), считая на уксусную 59,6; муравьиной к-ты 0,51; пропионовой 3,47; воды 15,95; фенолов 11,42; нейтр. масел 8,43, производили под вакуумом (остаточное давл. ~100 *мм* рт. ст.), применяя стеклянную колонку с внутренним диам. 36 *мм* и высотой 1500 *мм*, с насадкой из одновитковых стеклянных спиралей. Полученный пропионовый концентрат вторично ректифицировали. Выход пропионового концентрата-сырца (фракция 65—84°) при 100 *мм* рт. ст. составляет 5,8% от черной к-ты; а выход конц. пропионовой к-ты (технич.) 2,9% от исходной черной к-ты. Показана возможность при эффективной ректификации черной к-ты сконцентрировать всю пропионовую к-ту в остатке. А. Хованская

48241. **Производство дегтя из всплывных масел. Федоров Е. А.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 23—24

Установлено, что путем разгонки всплывных масел, выделяющихся из березовой смолы при ее хранении, получается до 30% фракций, близких по своим свойствам к берестовому дегтю. Приведена схема установки для произ-ва дегтя из всплывных масел. Дегтярной фракцией является фракция, отгоняемая при 220—300°. А. Хованская

48242. **Хлорирование древесины смол с целью получения антисептиков для защиты древесины. Эрмуш Н. А.**, Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, 201—211

Приведены результаты опытов по хлорированию древесных смол: газогенераторной из хвойных пород, смолокуренной и сухоперегонной березовой. Основное кол-во хлора (омыляемого спирт. щелочью и неомыляемого) вступало в смолу в течение 1-го часа хлорирования. Наибольший процент хлора введен в газогенераторную смолу в присутствии катализатора (железные стружки в кол-ве 2% от веса смолы) при предварительном подогреве смолы до 50°. При хлорировании в одинаковых условиях (в течение 5 час.) в сосновую смолу (смесь паровой и тяжелой) удается ввести больший процент хлора, чем в тяжелую. При хлорировании березовой смолы установлено, что обезвоживание смолы, даже в мягких условиях, снижает реакционную способность смолы. Хлорирование необезвоженной смолы протекает в основном с образованием омыляемого хлора. Хлорирование повышает токсичность древесных осадочных смол. Предельная доза хлорированной газогенераторной смолы (32,5% хлора) для гриба *Coniophora cerebella* лежит в пределах 2,9—3,4; хлорированной сосновой (18,7% хлора) 3,6—5,7; хлорированной сухоперегонной смолы (18,5% хлора) 3,5—5,7 (процент антисептика на абсолютно сухую древесину). А. Хованская

48243. **Исследование влияния древесного угля на процесс газообразования в ретортных способах газификации древесины. Марченко П. Ф.**, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 1957, 17, 44—56

48244. **Подсочка методом непрерывного химического воздействия. Комаровский В. Н.**, Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 20—21

В качестве реагентов для хим. воздействия при подсочке рекомендуются соли марганца в р-рах ничтожно малых конц-ий (0,01—0,005%) и вода. Применение сернокислого марганца повысило выход живицы на карроподновку за сезон до 47 *г* (231% к исходной смолопродуктивности дерева). При применении воды в качестве стимулятора смоловыделения (непрерывное воздействие каплями) средний выход живицы равнялся 40 г на карроподновку, что составляло 170—180% по сравнению с контрольной. А. Хованская

48245. **Опыты по подсочке сосны ребристыми каррами.** Калниньш А. И., Рупайс Е. А., Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 147—153

Приведены опытные данные, полученные при применении ребристого (восходящего и нисходящего) способа подсочки, и отмечается его перспективность в условиях Латвийской ССР. А. Х.

48246. **Измерение расхода сосновой живицы диафрагмой с двойным скосом в комплекте с дифманометром.** Романенко В. И., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 10—13

Диафрагмы с двойным скосом, характеризуемые числами *m*, равными 0,9 и 0,16, могут быть применены для контроля подачи в канифолеварочную колонну расплавленной живицы с содержанием скипидара 25—32% при изменении ее расхода 500—6000 *кгс/час.* Найденные значения коэф. расхода могут быть использованы для расчета диафрагмы с двойным скосом при использовании расходомеров без последующей их градуировки. Для контроля подачи расплавленной живицы в канифолеварочную колонну рекомендуется расходомер, состоящий из диафрагмы с двойным скосом и П-образного дифманометра. При измерении таким прибором максим. относительная погрешность определения расхода не превзойдет 1% в области значений расхода > 800 *кгс/час* для диафрагмы с $m=0{,}09$ и в области > 1300 *кгс/час* для диафрагмы с $m=0{,}16$.

Из резюме автора

48247. **Перегонка живицы.** Сивек (Proces technologiczny destylacji żywicy. Siwek Kazimierz), Przem. drzemny, 1957, 8, № 8, 17—20 (польск.)

Изложены технология переработки живицы, а также способы хранения, транспортировки, предварительной очистки и перегонки живицы. Описаны различные типы перегонных аппаратов (приведены 3 схемы).

Я. Штейнберг

48248. **Опыт промышленного получения канифоли из живицы ели.** Бардышев И. И., Черчес Х. А., Камышный А. А., Колоско С. И., Волкова Н. Е., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 22—23

Исследуемая еловая живица содержала (в %) 15,48 скипидара; 76,09 канифоли (К), 6 влаги и 2,43 сора. При ее переработке (режим приведен) получена К следующих показателей: цветность Н, влажность 0,43%, содержание механич. примесей 0,04%, золы 0,03%, неомыляемых в-в 15,3%; т. размягч. 64°, кислотное число 144. Из полученной еловой К был изготовлен клей. Брали 450 *кг* К, 45,5 *кг* соды и 330 *л* воды. Клей варили при т-ре ~90° в течение 2 час., эмульгировали через паровой инжектор при давлении пара 6 *ат*. После разбавления клея водой (до 26 $м^3$) клеевое молоко содержало 19 *г/л* смолы; отстаивание 20 час. При проклейке таким клеем получена чертежная и рисовальная бумага, удовлетворяющая требованиям ГОСТ'а. А. Хованская

48249. **О работе непрерывно действующей установки для ректификации скипидара на Нейво-Рудянском лесохимическом заводе.** Рудаков Г. А., Шестаева М. М., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 6—8

Исследованы составы фракции пинена и кубовых остатков, получаемых при ректификации скипидара на непрерывно действующей установке Нейво-Рудянского лесохим. з-да. Фракция пинена содержит 96 ± 1% α- и β-пиненов и 89 ± 1% α-пинена. Кубовые остатки содержат (в %): α-пинена 2,5; β-пинена 2,5; мирцена 3; Δ^3-карена 47; лимонена 22; кислородных соединений 4, неустановленных компонент 7,5; смолистого остатка от перегонки 11,5. В связи с эффективностью работы непрерывно действующей установки на Нейво-Рудянском з-де рекомендуется при создании новых установок для ректификации скипидара устанавливать ректификационные колонны аналогичной эффективности. А. Хованская

48250. **Об очистке сульфатного скипидара в РНР.** Корня, Хирш, Рабинович (Contribuţie la studiul purificării uleiului de terebentină sulfat, din ţară. Cornea I., Hirsch V., Rabinovitz Elsa), Rev. chim., 1957, 8, № 3, 203—204 (рум.)

Сырой сульфатный скипидар (СС) обрабатывали р-ром гипохлорита натрия, содержащим 12,5% активного хлора, с целью удаления неприятного запаха и получения СС, пригодного для органич. синтеза. При такой обработке в результате окисления сернистых соединений и превращения их в сульфоны и сульфокислоты неприятный запах исчезает. Характеристика СС до очистки: внешний вид — прозрачная жидкость, цвет — красновато-коричневый, запах — сильный, неприятный, d_{20}^{20} —0,8784, $[\alpha]_D^{20}$ —6,5°; после очистки: внешний вид — прозрачная жидкость, цвет — светло-желтый, запах — скипидарный, d_{20}^{20} —0,8585, $[\alpha]_D^{20}$ —10,2°. Приведен фракционный состав очищ. СС. Начальная т. кип. 140°; в пределах 155—173° выкипает 81,8%. Выход очищ. СС 60—65%. Очищ. СС пригоден для синтеза терпинеола, отвечающего по качеству требованиям стандарта. Г. Маркус

48251. **Новый способ очистки сульфатного скипидара-сырца от примеси серы.** Рямет, Рауд (Uus meetod sulfaat-toortärpentiini puhastamiseks väävliühenditest. Räämet E., Raud H.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 11, 19 (эст.)

48252. **Присутствие декстропимарового и изодекстропимарового альдегидов в торговой живичной канифоли.** Робертс, Лоренс (The occurrence of dextropimarinal and isodextropimarinal in commercial gum rosin. Roberts Edward McC., Lawrence Ray V.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4087—4089 (англ.)

Из американской живичной канифоли (90% *P. elliotti* и 10% *P. palustris*) выделены две фракции карбонильных соединений, содержащие соответственно декстропимаровый (I) и изодекстропимаровый альдегиды (II). Присутствие I и II доказано пробой Толленса, ИК-спектрами и образованием декстропимаровой (III) и изодекстропимаровой к-т (IV) при окислении этих фракций. Приведена методика выделения из канифоли карбонильных соединений, содержащих I и II, и окисления их соответственно в III и IV.

В. Черкаев

48253. **Сравнительное поглощение консервирующих средств молодой и спелой древесиной *Pinus sylvestris* L.** Гиймен-Гувернель, Эзе (Absorption comparée de produits de préservation dans le bois initial et le bois final chez Pinus Sylvestris L. Guillemain-Couvernel J., M-me, Heuzé J.), Chimie et industrie, 1958, 79, № 1, 23—25 (франц.; рез. русск., исп.)

Образцы молодой древесины (плотность 0,38) объемом 0,72—1,61 $см^3$ и толщиной 2,5—4,9 *мм* и спелой древесины (плотность 0,85) объемом 0,31—0,76 $см^3$ *Pinus sylvestris* L. (*P. S.*) погружали на 25 сек. в 5%-ный р-р пентахлорфенола (I) в C_6H_6, сушили на воздухе, превращали в опилки, навеску сжигали, продукты сгорания пропускали в $BaCO_3$ и титровали образующийся $BaCl_2$ 0,025 н. $AgNO_3$ в присутствии дихлорфлуоресцеина. Спелая древесина поглощает приблизительно вдвое больше I, чем молодая, что объясняется их различной структурой: молодая древесина содержит ~ 50% открытых окаймленных пор, а спелая ~ 70%. Другой путь проникновения р-ра I — смоляные каналы в спелой древесине *P. s.*

Ю. Вендельштейн

48254. Влияние конечного пропаривания на распределение и постоянство удержания пентахлорфенола в воздушно-сухих столбах из южной желтой сосны, пропитанных пентахлорфенолом в нефтяном растворителе. Келсо, Бер (Effect of final steaming on distribution and permanence of pentachlorophenol in air-seasoned southern yellow pine pole sections pressure treated with pentachlorophenol-petroleum. Kelso W. C. Jr, Behr E. A.), Forest Prod. J., 1957, 7, № 5, 178—186 (англ.)

Воздушно-сухие сосновые столбы пропитывали под давлением 5%-ным р-ром пентахлорфенола (I) в нефтяном р-рителе; после пропитки часть образцов пропаривали в течение 2 час. при 126°. Для анализа отбирали образцы древесины на разной глубине от поверхности; их измельчали, экстрагировали толуолом. При конечной пропарке удаляется сразу после пропитки ~ 14% I и 25% р-рителя от первоначально поглощенного кол-ва. При 4-месячном хранении в обработанных паром образцах содержание I уменьшалось на 1,3%, р-рителя на 29,3%; в непропаренных образцах соответственно на 5,9 и 34,1%. Отмечается некоторое смещение антисептика в наружные слои древесины. Через 4 месяца в непропаренных столбах во внешней части (0—63 *мм* от поверхности) содержалось 32,23% I от общего его содержания в данном поперечном сечении, в 6,3—12,7 *мм* 13,18%; в 12,7—25 *мм* 15,1%; в 25,4—50,8 *мм* 20,4%; в 50,8—76 *мм* 12,0%, в ядре 7,5%. В пропаренных столбах соответственные значения составляли: 31,1; 12,5; 15,8; 20,6; 12,1 и 7,9%.

Н. Рудакова

48255. Гниение деревянных частей зданий на Урале и борьба с ним. Петри В. Н., Киреев А. П., Тр. Уральский фил. Акад. стр-ва и архитект. СССР, 1957, сб. 1, 5—55

В качестве высокоэффективного средства хим. защиты древесины от гниения рекомендуется смесь NaF с NH_4F. Р-ры смеси NaF с NH_4F успешно могут быть заменены р-рами NH_4F той же конц-ии. Сырая древесина высыхает во время эксплуатации зданий, не поражаясь домовыми и иными грибами, при условии соблюдения общедоступных правил ее противогнилостной защиты.

А. Хованская

48256. Пропитка древесины смесями солей хрома, мышьяка и фтора и рассмотрение процессов фиксации и диффузии. Йонас (Die Imprägnierung von Hölzern mit chrom-arsen-fluorhaltigen Salzgemischen unter besonderer Berücksichtigung der Fixierungs- und Diffusionsvorgänge. Jonas Gerd-Zeno), Elektrizitätswirtschaft, 1957, 56, № 21, 783—785 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено применение U и UA-солей при пропитке древесины (Д). Установлено, что при пропитке наряду с конц-ией р-ра солей имеет значение время, т-ра и влажность Д. Влажность Д благоприятно влияет на глубину проникновения защитного в-ва в Д, но ухудшает закрепление. Объяснено значение терминов «диффузия», «адсорбция» и «фиксация». Сделан вывод, что процессы, происходящие при пропитке Д как в части проникновения защитных в-в в Д, так и в части их фиксации в древесном волокне, могут регулироваться в определенных границах. Рекомендован способ пропитки Д под давлением.

Р. И. З.

48257. Об устойчивости к промывкам сульфата меди, закрепленного в древесине по способу Бушери. Жаккио (Sur la résistance aux délavages du sulfate de cuivre fixé dans le bois par le procédé Boucherie. Jacquiot C.), Chimie et industrie, 1957, 78, № 6, 629—631 (франц.; рез. англ., исп.)

В деревьях, обработанных на корню по способу Бушери, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (I) дает с протеинами и смолами живых клеток комплекс, который прочно закрепляется в древесине. Конц-ия р-ров I во Франции 1%; в других странах Европы 1,5%. Содержание I в 1 $м^3$ древесины 5—10 *кг*. Такая древесина после 250 промывок в Сокслете по нормам NF. X-41-502 не изменяет своих антисептич. свойств и не поражается грибами.

А. Хованская

48258. Выбор и уточнение метода определения малых количеств фтора в растворах антисептиков и в древесине. Иванов В. Ф., Тр. Тульск. механ. ин-та, 1958, вып. 8, 30—35

48259. Пути повышения рентабельности гидролизных заводов Восточной Сибири. Козлов А. И., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 27—29

Для снижения себестоимости гидролизного спирта рекомендуется комплексное использование сырья и отходов произ-ва (организация дрожжевых цехов, установок для извлечения фурфурола из паров самоиспарения древесных гидролизатов, использование лигнина, углекислого газа, гипсового шлама и др.).

А. Х.

48260. Из опыта работы сульфитно-спиртового завода Калининградского ЦБК № 2. Власенко В. С., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 24—25

Мероприятия по усовершенствованию технологии (ступенчатый отбор щелока, совершенствование метода сбраживания, использование отработанного тепла) повысили выход спирта на 1 *т* целлюлозы до 76,9 *л* вместо 61,8 *л* в 1956 г. и общую рентабельность произ-ва.

А. Х.

48261. Исследование процесса гидролиза целлюлозы фтористоводородной кислотой. Роговин З. А., Погосов Ю. Л., Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 4—6

Показано, что при гидролизе хлопкового пуха конц. HF (I) образование водорастворимых продуктов гидролиза целлюлозы или реверсия моносахаридов при обработке 90—100%-ной I происходит в течение 5—10 мин. при нормальной т-ре, что является предпосылкой для осуществления быстрого непрерывного процесса гидролиза. Для проведения процесса рекомендуется аппаратура из полиэтилена. Кол-во I, применяемой для гидролиза, может быть снижено до 50—70% от веса исходной целлюлозы. После завершения процесса гидролиза возможна полная регенерация I путем отсасывания основного кол-ва I из р-ра под вакуумом при 40—50° и выделения оставшейся к-ты из р-ра в виде CaF_2.

Из резюме авторов

48262. Ступенчатый гидролиз хлопковой шелухи конденсированной (концентрированной) серной кислотой. Кальнина В. К., Гребежа Е. К., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, 12, 123—129

Для увеличения выхода редуцирующих в-в при гидролизе хлопковой шелухи (ХШ) необходимы: начальная т-ра гидролиза 60—65°, предварительное размалывание ХШ и применение дополнительного гидролиза. Воздушно-сухая ХШ может быть гидролизована конц. H_2SO_4. При гидролизе с модулем 1 : 0,3 выход редуцирующих в-в (на абсолютно сухую ХШ) 98—99% к углеводам. Показано, что ХШ хорошо гидролизуется при конц-ии H_2SO_4 в 60—62% (содержания моногидрата).

Из резюме автора

48263. Наладить производство кристаллической глюкозы из древесины. Одинцов П., Калниньш А., Кальнина В., Соболевский Ч., Народное х-во Сов. Латвии, 1957, № 1, 29—31

Рекомендуется схема гидролиза древесины конц. H_2SO_4 по способу, разработанному Ин-том лесохозяйственных проблем АН Латвийской ССР, обеспечивающая получение глюкозы, кормовых дрожжей, кормового преципитата, удобрительного преципитата и лигнофосфогипса.

А. Х.

48264. **Об оптимальной схеме очистки пентозных гидролизатов. Адаскин Е. М., Лукьянова Н. Л., Гутина С. Л.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 14—15

Разработана следующая схема очистки пентозных гидролизатов: анионит (АН-1) → катионит (КУ-1) → анионит (АН-9). Катионированный р-р упаривали под вакуумом 200 *мм* рт. ст. сперва до 15%-ной конц-ии сухих в-в, затем до 25—30%-ной под вакуумом 600 *мм* рт. ст. без добавления осветляющего угля. В этих условиях удалялось большое кол-во летучих органич. к-т; общая кислотность р-ра (в % от редуцирующих в-в) снижалась с 10 до 5. Упаривание таких гидролизатов совершенно исключает гипсацию греющих поверхностей выпарных аппаратов. После пропуска полученного сиропа через вторую анионитную колонку очистка заканчивается. Очищенный по этой схеме ксилозный р-р нормально гидрируется аналогично гидрированию р-ра ксилозы, полученного по низкотемпературному режиму и очищенного по обычной схеме. А. Хованская

48265. **Производство спирта и фурфурола из продуктов предгидролиза древесины. Каплан М. Н., Гуревич Я. О.,** Бум. пром-сть, 1958, № 2, 6—8

Приведены схемы переработки гидролизата на спирт и фурфурол. Отмечается целесообразность применения в настоящее время водн. предгидролиза. Из гидролизата извлекают до 20% сахаров от веса абсолютно сухой древесины, из остатка древесины получают целлюлозу высокого качества. А. Х.

48266. **Фурфурол из сельскохозяйственных отходов. Производство и химия. Данлоп** (Furfural from agricultural sources. Production and chemistry. Dunlop Andrew P.) Lect. Monogr. and Repts Roy. Inst. Chem., 1956, № 4, 17 pp., ill. (англ.)

Обзор по вопросам получения и применения фурфурола. Библ. 29 назв. А. З.

48267. **Кислотно-восстановительный метод получения фурфурола из подсолнечной лузги. Болтенков Н. В.** (O metodă acido-reducătoare pentru obţinerea furfurolului din coji de seminţe de floarea soarelui. Boltenkov N. V.), An. Rom.-Sov. Ser. chim., 1956, 10, № 4, 81—86 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 56045.

48268. **О возможности получения ванилина при окислении древесины щелочным раствором серноокислой окиси меди. Крейцберг З. Н., Одинцов П. Н., Соболевский Ч. А.,** Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, **12**, 213—216

Проведены опыты по получению ванилина из сульфитноспиртовой барды, из целлолигнина и влажных древесных опилок (просеянных через сито 25 *отв/см*²). Процесс окисления ведут в р-ре NaOH в присутствии $CuSO_4$ в качестве катализатора при 180° в течение 2 час. при периодич. перемешивании. Установлено, что при окислении сульфитноспиртовой барды щел. р-ром $CuSO_4$ при оптимальных условиях, выход ванилина из лигнина в полтора раза выше, чем из древесины. Разработан метод регенерации меди в виде окиси в кол-ве 90—95% от затраченной на окисление. Сделанные технико-экономич. расчеты подтверждают рентабельность предложенного способа получения ванилина.

Из резюме автора

48269. **Органические кислоты из растительного сырья. Чалов Н. В., Горячих Е. Ф.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 4, 458—461

О получении триоксиглутаровой, *l*-винной, уксусной, левулиновой к-т в процессе гидролиза растительных отходов или из гидролизатов, полученных из них.

Н. Соловьева

48270. **О зависимости свойств хлорпроизводных лигнина от условий хлорирования. Шорыгина Н. Н., Колотова Л. И.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 6, 1641—1644

При хлорировании сухого гидролизного лигнина (Л) как в суспензии с CCl_4, так и в трубке получены хлорлигнины, содержащие ⩽ 25% хлора. При хлорировании влажного Л при 70—80° избытком хлора получены образцы, содержащие 27,5 и 29,3% хлора, причем нагревание ускоряет хлорирование цепей. Присутствие влаги в Л усиливает в процессе хлорирования р-ции окисления; кол-во СООН-групп увеличивается; кол-во CH_3O-групп уменьшается; такие хлорлигнины, содержащие 1,93 и 2,1 моля хлора, содержат соответственно 0,74 и 0,83 моля СООН на элементарное звено Л. Омыление 5%-ным р-ром NaOH хлорлигнинов, полученных в любых условиях и содержащих > 0,5 моля хлора, показало, что кол-во прочно связанного хлора (в ядре) во всех случаях приблизительно одинаково. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 48925 и 52709.

А. Хованская

48271. **Перспективы применения фторопластов в гидролизной промышленности. Зайцев Б. М., Воробьева Г. Я.,** Гидролизн. и лесохим. пром-сть, 1958, № 1, 9—10

Установлены преимущества фторопласта-4 по сравнению с медью при испытании его в производственных условиях на Ленинградском гидролизном з-де в кислотном смесителе, на Бобруйском гидролизном з-де в виде деталей самого смесителя. Испытания фторопласта-4 в лабор. условиях в агрессивных средах, характерных для произ-ва триоксиглутаровой к-ты и фурфурола, показали также его полную стойкость. Фторопласт-3 рекомендуется в качестве облицовочного материала, вследствие его хорошей адгезии. А. Хованская

48272 Д. **Исследование проникновения маслянистых антисептических жидкостей в сырую сосновую древесину в условиях высокотемпературной горяче-холодной ванны. Берсенев А. П.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. лесотехн. акад., Челябинск, б. г.

48273 С. **Пропитка древесины для защиты от грибов и насекомых** (Impregnace dřeva proti houbám a hmyzu. Základní ustanovení). Чехосл. стандарт 490611, 1957 (чешск.)

48274 П. **Способ промывки сосновой живицы. Пенсолль** (Procédé de lavage de la gemme de pin. Pinsolle Gérard). Франц. пат. 1127887, 26.12.56

Патентуется прерывный или непрерывный способ промывки живицы (Ж) водой желаемой т-ры путем орошения, которое регулируется; вода проходит через Ж. Промывную воду удаляют непрерывно или прерывно, регулируя ее сток, или промывку Ж проводят противотоком с водой. Приложен чертеж аппарата для промывки Ж, состоящего из бака с закрывающимся люком, через который загружают Ж. В верхней части бака монтирован трубопровод с трубками для распыления воды, орошающей Ж. В нижней части бака имеется спускная труба с краном для регулирования. Орошающая Ж вода вследствие бóльшей плотности спускается вниз, захватывая примеси и вымывая к-ты и реактивы, добавляемые при подсочке для активизации выделения смолы. При промывке противотоком, одновременно с орошением водой, в нижнюю часть бака непрерывно вводят Ж и выводят ее из верхней части на уровне с водой, передавая Ж в отстойник для освобождения от небольшого кол-ва промывной воды. Ю. Вендельштейн

48275 П. **Способ получения светлой, не содержащей масел канифоли. Пиринг** (Verfahren zur Gewinnung von hellem, pineölfreiem Kolophonium. Piering Georg). Пат. ГДР 12828, 27.02.57

Для получения светлой канифоли (К) с высокой т-рой плавления, не содержащей масел и не обладающей склонностью к кристаллизации, К, остающуюся в жидком состоянии после отгонки скипидара от сосновой живицы, а также расплавленную продажную К распыляют через форсунку в обогреваемый приемник. К остается жидкой, а масла превращаются в пар, который отводят через холодильник. Распыление К производят или под давлением, или в вакууме. Для ускорения процесса отгонки масел можно вводить инертные газы и пар противотоком в распыляемую К.

В. Высотская

48276 П. Способ извлечения канифоли из смолистой древесины. Кук (Process of recovering rosin from resinous wood. Cook George H., Jr) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2757169, 2757170, 31.07.56

По пат. 2757169 для экстрагирования канифоли из древесины применяют смеси кетонов с ароматич. углеводородами. В смеси, содержащие 10—40 вес.% кетонов, могут входить ацетон (I), метилэтилкетон (II) или смеси их и бензол (III). В смеси с содержанием 20—30 вес.% кетонов могут входить I, II, III и толуол. Такие смешанные р-рители значительно превосходят ароматич. углеводороды по экстрагирующей способности. Экстрагирование производят при 125—150° и давлении 6,3 до 11.9 *ати* после предварительной обработки паром или без нее. Экстрагированию можно подвергать и влажную древесину (вплоть до 30% влажности). Процесс может быть периодическим и непрерывным.

По пат. 2757170 применяют кетоны жирного или алициклич. ряда, содержащие 5—9 атомов С, а именно: диэтилкетон, метилизопропилкетон (IV), метилизобутилкетон, диизобутилкетон, циклогексанон, окись мезитила, ацетилацетон. К кетонам можно добавлять в небольших кол-вах другие р-рители (бензол, ацетон, толуол). Лучшим экстрагентом является IV. Экстрагирование производят при 80—175° и давл. 0—8,75 *ати* после предварительной обработки паром или без нее. Получаемый экстракт перерабатывают обычным способом.

В. Высотская

48277 П. Способ получения α-терпинена или дипентена из бициклических терпенов. Крёпер, Рау, Вирт (Verfahren zur Herstellung von α-Terpinen und bzw. oder Dipenten aus bicyclischen Terpenen. Kröper Hugo, Rau Wolfgang, Wirth Friedrich) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 960988, 28.03.57

Нагревают бициклич. терпены, α- или β-пинен или скипидар в присутствии содержащих окислы металлов или кислых катализаторов (К). Применяют К, содержащие окислы Mn, напр., MnO_2, MnO, Mn_2O_3 как таковые или на инертных носителях — активированном угле, пемзе, неактивированном Al_2O_3 или на поверхностноактивных в-вах (ПАВ) — кремниевой к-те, бентоните, инфузорной земле (ИЗ); их получают пропиткой носителя солью Mn — карбонатом или нитратом, и нагреванием в токе O_2 или воздуха при 300—500°. В готовых К содержится 5—30 вес.% окисла Mn от общего веса К. Р-цию проводят при повышенном или нормальном давлении, предпочтительно в среде инертных газов, напр. N_2, H_2 или CO_2, при 150—450°, предпочтительно при 280—350° при р-ции в газовой фазе и 200—300° — в жидкой. При применении окислов Mn как таковых или на инертном носителе получают преимущественно дипентен (II); активированные или нанесенные на ПАВ окислы Mn приводят к образованию α-терпинена (I). Примеры. а) В трубку с отношением диаметра к длине 1 : 50 помещают 500 ч. К, полученного пропиткой 1000 ч. ИЗ, водн. р-ром 300 ч. $Mn(NO_3)_2$ и нагреванием в токе воздуха при 400°. При 300° в верхнюю часть трубы вводят 60—65 ч. скипидара в час, конденсируют пары, выходящие из нижней части, и получают 16% камфена и трициклена, 60% I, 18% *n*-цимола, содержащего немного II, и 6% остатка. б) 1000 ч. К примера (а) помещают в вертикально установленную трубу и при 250° пропускают 130 ч. в час скипидара под собственным давлением паров 13 *ат*. Выходящая изомеризованная смесь содержит 14% камфена, 50% I, ~14% *n*-цимола (с примесью II) и 22% остатка полимеров. в) 1000 ч. скипидара нагревают с 40 ч. пиролюзита 2 часа при 250° и размешивании. Разгонкой продуктов р-ции получают 70 ч. головной фракции (до 176°), 640 ч. II, 90 ч. аллоцимена (т. кип. 195°) и 200 ч. дитерпенов, кипящих > 300°. г) Трубу заполняют 1000 ч. К, полученного пропиткой 1000 ч. пемзы 300 ч. $Mn(NO_3)_2$, высушиванием и нагреванием в токе воздуха при 400°, и пропускают 130 ч. в час скипидара при 265° под собственным давлением паров. После разгонки получают 80 ч. смеси α- и β-пироненов, 610 ч. чистого II, 100 ч. аллоцимена и 210 ч. остатка дипентенов. При работе под давл. 50 *ат*, нагнетаемого N_2, получают такие же выходы чистого II.

Ю. Вендельштейн

48278 П. Средство против гниения. Яновский, Яновская (Środek przeciwgnilny. Janowski Bolesław, Janowska Wincéntyna). Польск. пат. 39486, 15.01.57

Патентуется применение монохлорнафталинсульфоната (2—15% по весу), а также добавление при пропитке древесины различных добавок $Al_2(SO_4)_3$ и поверхностноактивного в-ва (некаль); при обработке древесных плит — солей металлов, а также фосфата и сульфата аммония (в виде 30%-ного р-ра).

Я. Штейнберг

48279 П. Выделение фурфурола избирательной адсорбцией пара твердыми веществами. Касс (Recovery of furfural by preferential absorption of the vapor on solids. Cass Oliver W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2779770, 29.01.57

При произ-ве фурфурола (I) гидролизом растительных материалов, содержащих пентозаны, в кислой среде и выделении I из реакционной смеси отгонкой с паром, смесь паров воды и I пропускают через поглотитель I (напр., активированный уголь, алюмогель или силикагель) при 100—130°, предпочтительно при 115—120° (причем отношение смеси паров к адсорбенту, напр. углю, не должно превышать 20 : 1). Адсорбированный I выделяют пропусканием через поглотитель пара с т-рой 130—180° (предпочтительно 150—180°), т-ра этого пара должна быть не менее как на 30° выше т-ры пара, которым отгоняют I из реакционной смеси; полученный дистиллят разделяется на 2 слоя — I и воду. Патентуемый способ применим также к регенерации I из его разб. водн. р-ров. I из поглотителя выделяют также экстракцией низкокипящими р-рителями, напр. тетрагидрофураном, простым нагреванием или инертным газом взамен водяного пара. Для непрерывной работы необходимы по крайней мере 2 переключаемых адсорбера. Способ дает значительную экономию пара. Пример. Колонку заполняют 35 вес. ч. активированного угля, прогревают паром с т-рой 115° и пропускают через уголь отгон реакционной смеси после кислотного гидролиза пентозанов с т-рой 115° (с содержанием ~ 2 вес.% I) до тех пор, пока в выходящем из колонки паре не обнаружится I (в зависимости от качества адсорбента I обнаруживают в выходящем паре после пропускания 66—700 ч. отгоняемых паров). Отгонку прекращают и пропускают через колонку пар с т-рой ⩾ 150°, не содержащий I, причем большую часть I удаляют из колонки в такой конц-ии, что конденсат расслаивается (обычно в конденсате I содержится в кол-ве > 10 вес.% от общего веса конденсата). Выходящий из колонки после поглощения I

пар с т-рой 115° возвращают в процесс, пользуясь системой теплообменников. Ю. Вендельштейн

См. также: Древесина, состав: *R. tricocarpa* 18078Бх; *Schinopsis* 18087Бх. Уксусный и пропионовый альдегиды, окисление 45984. Этил-формиат, получение 45984. Терпены, моно- и бициклич. 46880—46882, 46885, 46886. Токсикологич. оценка камфоры 47275. Смоляные к-ты 46898. Производные их аминов 47702. Гидролиз целлюлозы 17651Бх. Определение: пентоз и гексоз 46476, редуцирующих в-в 46477. Древесина пропитанная, пожарная опасность 47290

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

48280. **Американская маслобойно-жировая промышленность. Баннелл** (L'industrie américaine de l'huilerie. Bunnell D. J.), Oléagineux, 1957, **12**, № 12, 761—767 (франц.)

Приведены статистич. данные по динамике произ-ва, потребления и экспорта-импорта жиров и масел в США в довоенные и послевоенные годы, включая 1956/57 г. (октябрь — сентябрь). Общее произ-во жиров (Ж) и масел (М) (включая экспорт масличного сырья в пересчете на М) составляло в 1956/57 г. (тыс. *т*) 6568, в том числе сливочного масла 576, топленого свиного Ж 1195 и растительных М: соевого 1950, хлопкового 771, льняного 318. Потребление (П) на душу населения Ж и М на пищевые и технич. цели составило в 1955/56 г. 28,8 *кг* против 31,2 *кг* в 1940 г. и 29,5 *кг* в 1953 г., причем П сливочного М снизилось с 6,08 *кг* в 1940 г. до 3,27 *кг* в 1955/56 г. при одновременном увеличении П маргарина (в пересчете на Ж) с 0,95 до 2,90 *кг*. Общее снижение расхода Ж и М на технич. нужды объясняется снижением П мыла с 6,30 *кг* (в пересчете на Ж) в 1940 г. до 2,68 *кг* в 1955/56 г. за счет роста потребления синтетич. моющих средств. П высыхающих М почти не изменилось с 1940 г., а расход Ж и М на прочие технич. нужды увеличился с 1,41 до 3,40 *кг*. Экспорт Ж и М (включая экспорт масличного сырья в пересчете на М) увеличился со 161 тыс. *т* в 1940 г. до 2206 тыс. *т* в 1955/56 г., а импорт снизился за тот же период с 768 до 436 тыс. *т*. Выработка жмыха в 1955/56 г. достигла 8354 тыс. *т*, в том числе соевого жмыха 5493 тыс. *т*. Более 85% вырабатываемого соевого жмыха, ~30% хлопкового и ~40% льняного жмыха используются в произ-ве комбинированных кормов. Г. Фрид

48281. **График для определения возможности вентилирования семян подсолнечника. Шаройко Е. А.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 14—16

На основании эксперим. данных по равновесной влажности семян подсолнечника при т-ре воздуха до 50° составлен график зависимости равновесной влажности семян в процентах от относительной влажности воздуха. Пользуясь этим графиком, легко определить возможность вентилирования семян, не опасаясь их увлажнения. М. Землянухина

48282. **Современный способ производства оливкового масла. Верну**а (Neuzeitliche Gewinnung von Olivenöl. Vernois G.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 26, 771—772 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведена схема и дано описание технологич. процесса непрерывного произ-ва оливкового масла с применением шнековых прессов производительностью 1000—1200 *кг* оливок в 1 час. Отделение масла из отжатого на прессах сока производится центрифугированием; выход масла 94% от его содержания в исходных оливках. Остальная часть сока представляет собой темную, кислую жидкость, содержащую до 24 *г* солей в 1 *л* и напоминающую по вкусу и запаху барду, которая может перерабатываться в бардяной уголь. Масличность жмыха < 3%. Г. Фрид

48283. **Физико-химические проблемы экстракции оливкового масла. Гомес-Эррера, Ханердель-Валье** (Problemas físico-químicos en la extracción del aceite de oliva. Gómez Herrera Carlos, Janer del Valle Carmen), Rev. cienc. apl., 1957, **11**, № 2, 97—103 (исп.)

Обсуждение некоторых основных проблем, связанных с экстракцией оливкового масла. Библ. 11 назв. И. Гонсалес

48284. **Слабоокрашенное жирное масло из семян** *Mallotus philippinensis* Muell.-Arg. **Оджха, Шарма, Аггарвал** (Pale coloured fatty oil from kamala seeds. Ojha V. N., Sharma P. G., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15, № 9**, B551—B552 (англ.)

Для получения слабоокрашенного масла из семян *M. philippinensis* семена замачивают, при частом перемешивании, в 0,5—2,0%-ном р-ре NaOH, соды, извести, едкого бария или силиката Na в течение 0,5—1 часа. Темную жидкость отфильтровывают, семена промывают водой и сушат на солнце в течение часа, и затем извлекают масло экстракцией бензином. При окраске масла, полученного из необработанных семян 0,5 голубых, 12,0 красных, 27,0 желтых (по Ловибоиду), и содержании камлоленовой к-ты (I) 61,4%, масло, полученное из обработанных семян, имеет окраску от 1,4 красных и 15,9 желтых (0,5%-ный р-р NaOH, очищ. семена), содержание I 67,2%, до 4,3 красных, 27,9 желтых [2%-ный р-р $Ba(OH)_2$], содержание I 64,4%. При экстракции обработанных щелочью семян гексаном полученное масло имеет ораску 2,4 красных, 19,9 желтого, содержание I 54,3, в то время как масло необработаных семян имеет окраску 7,3 красных, 21,0 желтых, содержание I 51,2%. Н. Любошиц

48285. **Химическое исследование и структура глицеридов жирного масла семян** *Calophyllum wightianum*. **Часть II. Васудеван-Наир, Варьер** (Chemical examination and clyceride structure of the fixed oil from the seeds of *Calophyllum wightianum*. Part II. Vasudevan Nair K., Varier N. S.), Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1955, **A4**, № 1, 19—22 (англ.)

Ранее (Часть 1 см. Bull. Centr. Res. Inst. Univ. Travancore, 1954, **A3**, № 1, 161—164) было показано, что смесь жирных к-т масла (М) *C. wightianum* состоит (в %) из 48 олеиновой, 30 линолевой, 8 пальмитиновой и 14 стеариновой к-т. Исследование продукта окисления нейтр. М $KMnO_4$ в безводн. ацетоне показало, что М содержит (в %) 3,41 динасыщ.-мононенасыщ., 59,18 мононасыщ.-диненасыщ. и 37,41 триненасыщ. глицеридов. Таким образом М подчиняется «правилу статистич. распределения» радикалов жирных к-т в глицеридах. Н. Любошиц

48286. **Исследование состава жирного масла плодов кориандра** *Coriandrum sativum* L. **Ранков, Йовчев, Давидкова** (Untersuchungen über die Zusammensetzung des fetten Öles aus der Frucht von *Coriandrum sativum* L. Rankoff G., Jowtscheff A., Davidkova L.), Докл. Болг. АН, 1957, **10**, № 2, 133—136 (нем., рез. русск.)

Установлено, что жирное масло *Coriandrum sativum* L. (выход 19%, т. пл. 17—19°, $n^{30}D$ 1,4676, кислотное число 4,1, число омыления 194, йодное число 84,5, родановое число 72,4, число Рейхерта — Мейссля 0,55, гексабромное число О) содержит (в %): 4,1 неомыляемых

в-в, 9,7 насыщ. жирных к-т, 37,8 олеиновой к-ты, 38,5 петрозелиновой и 14 линолевой к-т. С. Кустова

48287. Определение объема отстоя в льняном масле. Де-Конинк, Делакур (La determinazione dei sedimenti nell'olio di lino greggio. De Coninck P. J., Delacourt J.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 9, 409—419 (итал.; рез. нем., англ., франц., исп.)

Предлагаемый метод основан на применении смеси, состоящей из 3 ч. воды и 1 ч. 65%-ной HNO_3. Для проведения р-ции 200 *мл* масла встряхивают с 1,4 *мл* реактива в течение 30 мин. при 25°. Смесь охлаждают до 15—17° и центрифугируют 30 мин. Определяют объем осадка в узкой нижней части пробирки для центрифугирования и процент осадка в масле вычисляют по таблице, приведенной в статье. Точность и воспроизводимость метода исследовали с точки зрения влияния т-ры, интенсивности центрифугирования, влажности, а также свободной кислотности масла. Осадки содержали 12,10% золы, 3,92% фосфора, 1,13% азота и 540 *мг* жирных к-т на 1 *г* осадка. Приведен пример расчета; подробно описаны применяемая аппаратура и ход анализа хим. состава осадков. А. В.

48288. Исследование флуоресценции масел. Сообщение II. Измерение флуоресценции оливковых масел. Арпино, Рикка, Ячини (Contributo allo studio della fluorometria degli olii. Nota II. Arpino A., Ricca G., Jacini G.), Alii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 11, 475—479 (итал.; рез. франц., англ., нем., исп.)

Флуоресценцию (Ф) масел измеряли на универсальном спектрофотометре Колемана (стандарт — 0,0001%-ный р-р сернокислого хинина). Обнаружено, что, поскольку олеиновая к-та обладала меньшей Ф, чем оливковое масло (ОМ), то увеличение свободной кислотности ОМ от нуля до 75% снижало интенсивность Ф. Интенсивность Ф снижалась также при увеличении в ОМ содержания α- и β-каротина, а также перекисного числа. Низкие значения Ф обнаружены также при изучении отдельных фракций метиловых эфиров жирных к-т ОМ, полученных перегонкой. После удаления хлорофилла и перекисей обработкой ОМ активированными землями интенсивность Ф увеличилась. Найдено, что интенсивность Ф синтетич. триглицеридов после их обесцвечивания на колонке увеличивается при увеличении ненасыщенности триглицеридов. Указано, что интенсивность Ф для ОМ зависит от способа рафинации и может служить ценным признаком для обнаружения посторонних примесей в природных ОМ. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 39550. А. Верещагин

48289. Исследование летучих водорастворимых кислот оливкового масла. Коррао (Ricerche sugli acidi volatili solubili dell'olio di oliva. Corrao Andrea), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 12, 536—538 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Из образцов масел, полученных прессованием, со свободной кислотностью 1,1—2,6% отделяют летучие к-ты по методике Рейхерта — Мейссля — Вольного, видоизмененной Поленске. Дистиллят фильтруют для отделения нерастворимых к-т и, поддерживая в смеси избыток аммиака, упаривают на водяной бане. Полученные к-ты разделяют хроматографией на бумаге по методу, описанному ранее (Reid R. L., Lederer M., Biochem. J., 1951, 50, 60—67). Пятна отдельных к-т проявляют опрыскиванием бромфеноловым синим, а пятна HCOOH, которая не отделяется от CH_3COOH,— опрыскиванием р-ром $AgNO_3$ в NH_4OH. В оливковом масле идентифицированы к-ты HCOOH, CH_3COOH, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая и каприловая. Отмечено, что к-ты с нечетным числом атомов C выделены из растительного масла впервые. А. Верещагин

48290. О пробах на полноту обезжиривания. Коротков И. Л., Вопр. питания, 1958, **17**, № 1, 102

Проведено сравнение чувствительности проб на обнаружение следов жира на фильтровальной бумаге и часовом стекле, после испарения на них 2 капель эфира, взятых из экстрактора. Показано, что на стекле следы жира обнаруживаются в разведении до 0,001%, а на фильтровальной бумаге до 0,1%. Найдено, что проба на обезжиривание в-ва при помощи фильтровальной бумаги не оправдывает себя, так как при последующем дополнительном экстрагировании может быть получено еще S — 15% общего кол-ва жира. Проба на стекле также не свидетельствует о законченном обезжиривании в-ва, но может быть использована для практич. целей, при условии дополнительного растирания в-ва с небольшим кол-вом прокаленного песка и последующего экстрагирования в течение 2—4 час. В. Кашников

48291. Об определении содержания бензина в шроте. Танасиенко Ф. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 1, 32

Предложен метод определения содержания бензина в шроте. Навеску шрота (200 *г*) смешивают с равным объемом лузги, загружают в марлевом мешке в перегонный аппарат и производят отгонку с острым паром в течение одного часа. Смесь паров воды и бензина конденсируется в холодильнике и поступает в приемник — бюретку, градуированную с точностью до 0,01 *мл*. Скорость отгонки дистиллята поддерживают ⩽ 300 *мл/час*. Содержание определяют по кол-ву отстоявшегося бензина. Этот метод, в отличие от принятого в пром-сти органолептич. метода, позволяет обнаружить бензин в кол-ве до 0,1%, а также найти отклонения в содержании бензина в шроте. В. Кашников

48292. Получение стеринов из отходов после очистки репейного масла. I. Навядомский, Моссаковская (Otrzymywanie steroli z odpadków porafinacyjnych oleju rzepakowego. (cz. I.). Niemiadomski H., Mossakowska E.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 12, 510 (польск.)

Показана возможность получения стеринов из отходов после рафинации репейного масла. Наибольшее кол-во стеринов находится в соапстоке. В масле, полученном при подкислении соапстока, найдено 1,5% стеринов. Из 1 *кг* масла получают 8,6 *г* стеринов. Н. Л.

48293. Свойства масел и жиров животного происхождения. 2. Масла и жиры, полученные из морских животных. Карола (Caratteristiche degli olii e dei grassi di origine animale. 2. Olii e grassi ricavati da animali marini. Carola C.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 8, 382—390 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Обзор данных о хим. составе жиров различных морских животных и рыб. Приведены данные о составе насыщ. к-т, о составе и степени ненасыщенности к-т, содержании отдельных к-т в процентах, общем содержании жира в отдельных органах животного, йодном числе и числе омыления, показателе преломления, содержании неомыляемых в процентах и уд. весе. Рассмотрены жиры сельди, кита, дельфина, тресковой печени, тюленя, рыбы *Brevoortia, tyrannus*, сардины, японской сардины и тунца. Библ. 50 назв. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 41158. А. Верещагин

48294. Химический состав внутреннего жира *Pimelodus albicans* (Bagre). Бреннер, Рейнке, Каттанео (Composicion química del depósito graso mesentérico del Pimelodus albicans (Bagre). Brenner Rodolfo R., Reinke Wilfredo H. E., Cattaneo Pedro), An. Asoc. quím. argentina, 1955, 43, № 1, 67—77 (исп.; рез. англ.)

Внутренний жир всеядной пресноводной рыбы *P. albicans* (2,72% от веса тела) имеет $n^{25}D$ 1,4681, $n^{40}D$

1,4629, $n^{60}D$ 1,4524, т. пл. 31°, кислотное число 0,20, перекисное число 9,20, число омыления 1951, йодное число 78,1, неомыляемые 4,47%. Состав жирных к-т (в %): C_{18} (—2,4 Н) 50,46; пальмитиновой 22,65; стеариновой 8,35; гексадекеновой 7,30; C_{20} (—5,5 Н) 5,89; миристиновой 3,18; C_{22} (—9,7 Н) 1,23; арахиновой 0,57; тетрадекеновой 0,37%. Н. Любошиц

48295. **Перекиси в свином жире и методы его консервирования.** Одзинская (Zagadnienie nadtlenków w smalcu oraz metody konserwowania smalcu wieprzowego. Odzińska Walentyna), Gospod. miesna, 1955, 7, № 1, 13—16 (польск.)

48296. **Длительное хранение растительных масел.** Ермакова П. М., Тр. Центр. н.-и. лабор. Гл. упр. гос. материальн. резервов при Сов. Мин. СССР, 1956, вып. 5, 67—78

Изучено изменение качества растительных масел (подсолнечного нерафинированного и хлопкового рафинированного) при длительном хранении (до 20 месяцев) в больших производственных емкостях. Качество масла контролировалось по изменению органолептич. показателей, вкуса, запаха, кислотных, перекисных и йодных чисел, коэф. преломления, содержания отстоя фосфатидов и железа. Подсолнечное масло 1-го сорта в течение 20 месяцев сохраняет первоначальный вкус и запах. В подсолнечном масле 2-го сорта отмечается появление первых признаков ухудшения запаха в разных партиях после 11, 14, 20 месяцев хранения. Сортность хлопкового рафинированного масла после 24 месяцев хранения не снижается. Срок хранения подсолнечного нерафинированного масла 1 сорта может быть продлен до 18 месяцев. А. В.

48297. **Окисление жиров и метод определения устойчивости по Свифту.**— (Fettoxydation und Swift Stability Test.—), Parfüm und Kosmetik, 1956, **37**, № 1, 16, 19—21 (нем.; рез. англ., франц.)

48298. **Определение сравнительной устойчивости жиров.** Пуренас, Венскевичус, Бернатонене (Riebalų lyginamojo stabilumo nustatymas. Purenas A., Venskevičius J., Bernatonienė L.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, **7**, 41—45 (лит.; рез. русск.)

При ускоренном окислении при продувании воздуха через сепарированный и несепарированный жир при т-ре кипящей воды найдено, что скорость окисления жиров возрастает с увеличением их йодного числа. В одинаковых условиях несепарированный жир окисляется интенсивнее, чем сепарированный. В процессе искусств. окисления происходит изменение каротина и жир теряет натуральную окраску. Это сопровождается заметным увеличением кол-ва перекисей. Появление в жире эпигидринового альдегида происходит при кол-ве перекисей $> 0{,}044$ *мг* O_2 на 1 *г* жира.

Р. Левитанайте

48299. **Определение степени порчи масел и жиров.** Лассандро-Пепе, Вестита (Determinazione dellarancidità degli olii e dei grassi. Lassandro Pepe Tago, Vestita Anna), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, **34**, № 11, 480—481 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Указано, что существующие методы определения степени порчи (П) не дают воспроизводимых результатов из-за наличия в суспензиях изучаемого продукта посторонних в-в. Для определения только тех в-в, которые обусловливают П (нонилового и гептилового альдегидов, метилалкилкетонов и т. д.), предложен метод, основанный на способности перечисленных в-в переходить в р-р NaOH в дистил. воде. Для проведения р-ции 30 *г* изучаемого в-ва смешивают с 2 *мл* 0,1 н. р-ра NaOH и 100 *мл* дистил. воды (приведен рисунок применяемого прибора). Полученную смесь отгоняют на водяной бане; после сбора 20 *мл* дистиллята перегонку прекращают, охлаждают аппарат, прибавляют к полученному дистилляту 10 *мл* конц. HCl и энергично встряхивают 10 мин. Затем прибавляют 5 *мл* 0,1%-ного р-ра флороглюцина в эфире, встряхивают 5 сек. и оставляют при ~ 20°. Окрашивание кислого слоя в красный или розовый цвет указывает на степень П изучаемого масла или жира. А. Верещагин

48300. **Перекисное число Ли — число Сахлендера.** Мариковский (Lea-szám — peroxid-szám: Száhlenderszám. Marikovszky Zoltán), Olaj, szappan, kozmetika, 1955, szeptember — október, 25—27 (венг.)

Приводятся обоснования приоритета венгерского химика Лайоша Сахлендера в разработке метода определения перекисного числа жиров. Г. Юдкевич

48301. **Методы определения антиокислителей (по данным иностранной литературы).** Пиульская В. И., Вопросы питания, 1958, **17**, № 1, 81—84

48302. **Гидрирование метилолеата невосстановленным медно-никелевым катализатором под давлением.** Уэно, Хидака (Ueno Seiichi, Hidaka Tooru), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 11, 944—945 (японск.)

80 *г* метилолеата, т. кип. 211—213°/15 *мм*, полученного из оливкового масла, гидрируют в присутствии 3,4 *г* невосстановленного Ni-Cu-катализатора при давлении H_2 30 *ат*. Полученные продукты превращают в жирные к-ты и разделяют на твердую и жидкую фазы. Данные ИК-спектрометрии указывают на то, что жидкие к-ты содержат *цис-* и *транс*-октадециленовые к-ты в соотношении 2 : 1. В твердой фазе октадециленовая к-та находится только в *транс*-форме; ее содержание 11,2%. Э. Тукачинская

48303. **Об активности бинарных гидрогенизационных катализаторов (активность медно-никелевых катализаторов).** Тютюников Б. Н., Кошель И. З., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 4, 11—13

Указано, что для получения медно-никелевого катализатора углекислые соли металлов следует приготовлять путем вливания р-ра сернокислых солей Cu и Ni (Cu : Ni = 1 : 1) в р-р соды, а не наоборот. Н. Близняк

48304. **Непрерывное контактное расщепление жиров.** Беспятов М. П., Полстяной В. И., Виценко И. С., Сухобрусов П. Н., Шведов В. К., Кулик Ю. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 22—24

Установка для непрерывного контактного расщепления жиров, осуществленная на Харьковском мыловаренном комбинате, состоит из пяти последовательно соединенных расщепителей, в первый из которых подается через расходомер жир с контактом Петрова (0,4%, считая на сульфокислоты). Эмульсия жира и глицериновой воды (ГВ) из расщепителя подается парлифтом в пароотделитель и далее в отстойник-разделитель, установленный под расщепителем, откуда частично расщепленный жир самотеком поступает во второй расщепитель, а отстоявшаяся ГВ самотеком направляется в жироловушку и далее в сборник для ГВ. Из второго расщепителя эмульсия также подается парлифтом в отстойник, откуда ГВ самотеком поступает в первый расщепитель. Из отстойника над последним расщепителем расщепленный жир направляется через водоотделитель в сборник. В последний расщепитель подается из мерника в конденсат в растворенной в нем H_2SO_4 (3—3,5%). В каждом из расщепителей поддерживается определенная конц-ия глицерина в воде, определяющая равновесную глубину расщепления жира. В первом расщепителе глубина расщепления жира 76—80%, а конц-ия глицерина в ГВ $\leqslant$ 20—25%, во втором — соответственно 86—88% и 8—10%, в третьем 90—92% и 3—5%, в четвертом 93—95% и 2%, в пятом 96—97% и 1%. При работе по этой схеме достигнута стабильная глубина расщепления 96—97%,

тогда как при периодич. методе работы глубина расщепления $\leqslant$ 92—93%. Выход глицерина повысился до 10,6%, производительность расщепительного цеха возросла на 25—30%. М. Землянухина

48305. **К вопросу о выборе схемы непрерывной ректификации синтетических жирных кислот. Левин А. И.** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 27—30

Обсуждение статьи Колдовкина А. Я. и Бодана А. Н. (РЖХим, 1957, 64975). В. Кашников

48306. **Разделение и идентификация насыщенных и ненасыщенных жирных кислот от муравьиной кислоты до кислоты C_{20} с помощью жидкостно-газовой хроматографии. Джеймс** (Separazione ed identificazione di acidi grassi saturi e non saturi dall'acido formico all'acido C_{20} con l'aiuto della cromatografia gas — liquido. James A. T.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1957, 34, № 12, 539—543 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Изложены принципы газовой хроматографии и ее преимущества по сравнению с другими видами хроматографии. Для разделения к-т $C_1 — C_6$ применена колонка, наполненная силиконом (MS 550), содержащим 10% стеариновой к-ты и имевшая т-ру 100—137°. Регистрируют к-ты на выходе с помощью установки для автоматич. титрования. Для разделения метиловых эфиров этих к-т применены в качестве стационарной фазы парафиновые углеводороды, причем эфиры на выходе регистрируют измерением плотности газов. Для разделения к-т $C_6 — C_{20}$ в виде их метиловых эфиров используют в качестве стационарной фазы вакуумную смазку апиезон М при т-ре 197°, давлении N_2 76 *мм* рт. ст., скорости тока газа 14—98 *мл/мин.* Приведены графики удерживающих объемов отдельных к-т, а также графики изменения плотности газов на выходе в зависимости от времени опыта. Для отделения насыщ. к-т от ненасыщенных смесь к-т бромируют перед разделением и сравнивают полученные кривые с кривыми небромированных смесей. Этим методом удалось разделить насыщ. и ненасыщ. к-ты $C_6 — C_{20}$, а также их производные с разветвленной цепью. Метод применен для разделения к-т оливкового масла, к-т липидов красных кровяных шариков человека, радиоактивных жирных к-т молочной железы коровы после введения меченой пропионовой к-ты, а также для разделения эфиров ди- и монокарбоновых к-т, полученных окислением высших ненасыщ. к-т для изучения структуры последних. А. Верещагин

48307. **Потери глицерина при его производстве. Ружичка, Севера** (Ztráty glycerolu při jeho výrobě. Růžička Jiří, Severa Josef), Průmysl potravin, 1957, 8, № 11, 586-590 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены возможные причины потерь глицерина и мероприятия по их устранению или уменьшению. Библ. 5 назв. А. Е.

48308. **О пищевом значении жиров. Хеллер** (Zur Fetternährung. Heller H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 10, 270 (нем., рез. англ., франц., исп.)

Критика требований к жирам (сливочное и натуральные растительные масла) как пищевому продукту, предъявленных Конгрессом по витаминам и пищевым средствам (Ганновер, 1956 г.). Н. Гарденин

48309. **Изучение шортенингов. II. Качество шортенингов. Накадзава, Симада, Умедзава** (Nakazawa Kimitoshi, Shimada Tetsuo, Umezawa Mitsugu), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 2, 21—25 (японск.)

Часть I см. РЖХим, 1957, 53103. Э. Т.

48310. **Производство жиров для хлебопечения и кондитерской промышленности.—** (The facts about fats from CBC.—), Food Manufacture, 1957, 32, № 7, 309—312 (англ.)

Описание произ-ва спец. сортов маргарина и шортенингов на з-де Craigmillar and British Creameries (Англия). А. Емельянов

48311. **Применение красящих веществ в пищевых жирах. Физиологическое действие их, химия и устойчивость. Джеминдер, Мак-Доно** (The use of coloring ingredients in fatty food products. Their physiology, chemistry, and stability. Geminder John J., MacDonough E. Everett), J. Amer. Oil Chemists'Soc., 1957, 34, № 6, 314—318 (англ.)

Изучалась устойчивость красителей (этилбиксина (I) и синтетич. кристаллич. β-каротина (II)), суспензированных в растительных маслах. При приготовлении их в атмосфере азота и последующем хранении в холодильнике наблюдалась максим. устойчивость красителей. Присутствие железа и меди приводит к потере красящих в-в. Образцы маргарина, окрашенные I, синтетич. и натуральным II и их смесями и выдержанные при 60° в течение 6 час. с последующим хранением при 20°, имели хорошую устойчивую окраску. При хранении образцов на свету после 10 дней не наблюдалось резкого изменения цвета. Выдерживание растительных масел, окрашенных I, II и красителем марки «желтый 3 или 4 FD & C», при 186° в течение 10 дней приводило к сильному изменению окраски при применении I и II; образцы, окрашенные желтым красителем, полностью устойчивы. И. Вольфензон

48312. **Изучение шерстяного жира. Получение производных жирных кислот. Миякава, Ногути, Номидзу** (Miyakawa Takaharu, Noguchi Hirosi, Nomizu Hideo), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 3, 21—24 (японск.)

48313. **Новые синтетические твердые воска для получения средств по уходу за полами (II). Гилер** (Neue synthetische Hartwachse zur Herstellung von Bodenpflegemitteln (II). Gieler Robert), Prakt. Chem. 1957, 8, № 5, 135—136 (нем.)

Отмечено, что в последние годы развилось произ-во высокомолекулярных искусств. воскообразных в-в (В), отличающихся хим. устойчивостью, прочностью, нейтральностью и пластичностью при нагревании. Лабор. исследования В на основе полиэтиленов показали возможность использования их в комбинации с обычными В (парафин, церезин) для получения новой группы В под торговым названием «синтаффинов» различных марок (С). Кратко описаны свойства и физ. показатели С и преимущества восковых продуктов с С. Приведены рецептуры и способы получения средств для ухода за полами и обувью с применением С. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 30348. Г. Шураев

48314. **Исследование твердых восков и краски для полов на жировой основе. Фельдмейер, Риттер, Шульце** (Zur Untersuchung von festem Bohnerwachs und Bodenbeizen auf Ölbasis. Feldmeier Gregor, Ritter Ursula, Schulze Helmut), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 8, 196—197 (нем.)

Предложено внести изменения в существующую методику определения пенетрации и точки застывания (ТЗ) этих в-в. Для опытов применялись 4 образца восков различной твердости. Образцы для определения пенетрации подготавливают следующим способом: плоское стекло натирают 2%-ным р-ром силиконового масла в легком бензине и полируют. Воск расплавляют при 110° и охлаждают при помешивании до т-ры ~17° выше ТЗ. В латунное кольцо для заформовки воска (диам. 5 *см*, высота 1,5 *см*), установленное в холодильном шкафу при 8° на стекле, вливают расплавленный воск. По охлаждении кольцо снимают. Восковую массу оставляют при 8° на 24 часа, после чего выдерживают 5 час. в термостате при 20±0,5°. Опре-

деление пенетрации производят в автоматич. пенетрометре Ричардстона, позволяющем производить определение глубины погружения иглы каждые 5 сек без перерыва. Для получения больших интервалов нагружают иглу, работающую при нагрузке 100 *г*, дополнительным весом в 100 и 400 *г*. Определения производят при 20° каждые 5 сек. в течение 1 мин. при нагрузках 100, 200 и 500 *г*. Установлено, что значения отдельных измерений после 30 сек. практически не изменяются. При более высокой нагрузке глубины погружения иглы при различной твердости в-в лежат дальше друг от друга. Предложено вести измерение пенетрации в течение 30 сек. при нагрузке 500 *г* и 20°. Расплавленный перед испытанием воск быстро нагревают до 110—120°. При нагревании до 90° ТЗ снижается на 10°. Г. Шураев

48315. **Составление восков. Торричелли** (Formulario di fabbrica. Torricelli Giorgio), Ind. vernice, 1957, 11, № 8, 213—218 (итал.)

Приведены составные компоненты и способ приготовления 4 синтетич. восков для натирки полов и кремов для чистки обуви. А. Верещагин

48316. **Совместное получение высших жирных спиртов и кислот в процессе непрерывного окисления жидких парафинов *н*-строения. Цисковский В. К., Небылова Е. М.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 9, 30—33

Изучена кинетика образования продуктов распада гидроперекисей при окислении жидких парафиновых углеводородов нормального строения в начальном периоде р-ции. Установлено, что в этих условиях основным продуктом р-ции окисления являются спирты (с преобладанием первичных спиртов), содержащие почти столько же атомов С, как и исходный углеводород. Описан простой дешевый способ непрерывного выделения спиртов и одновременно жирных к-т в процессе непрерывного окисления. Окисление *н*-парафинов фракции 250—350° из дизельного топлива ведут при 130° в окислительной колонне. Циркулирующий в системе оксидат по выходе из колонны подвергают непрерывной нейтр-ции водн. р-ром NaOH. При этом вместе с к-тами в мыльный р-р переходит значительное кол-во спиртов и других нейтр. кислородных соединений, а также часть углеводородов. По окончании опыта эти нейтр. продукты (неомыляемые) извлекаются из мыл экстракцией серным эфиром (выход 40% от сырья, израсходованного на окисление). Смесь неомыляемых разгоняют в вакууме на четыре фракции, из которых затем выделяют спирты через борные эфиры. Спирты, выделенные из 2-й и 3-й фракций, сульфируют хлорсульфоновой к-той (без пиридина) при 25—35°, затем нейтрализуют полученные сульфосоединения 30%-ной NaOH. Выход Na-алкилсульфата для спиртов 2-й фракции (с гидроксильным числом 207,3) 55%, а для спиртов 3-й фракции (с гидроксильным числом 233,2) 61,6%. По заключению ВНИИЖа, последние по своей поверхностной активности, пенообразующей способности и моющим свойствам близки к Na-алкилсульфатам первичных спиртов. Таким образом показано, что полученные спирты могут служить исходным материалом для получения качеств. алкилсульфатов. М. Землянухина

48317. **Основы технологии производства высших жирных спиртов методом прямого окисления парафиновых углеводородов. Башкиров А. Н., Камзолкин В. В., Лодзик С. А.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 24—26

Спирты с 12—28 атомами С получают на опытно-промышленной установке в Шебекино прямым окислением соответствующих парафиновых углеводородов (I) нормального строения при 165—170°, уд. расходе окисляющего газа 500—700 *л/кг* в 1 час, конц-ии O_2 в газе 3,0—4,5% в присутствии B_2O_3 или H_3BO_3 в кол-ве, достаточном для этерификации полученных спиртов. Фракция I должна выкипать в пределах $\leqslant$ 45—50° (напр., т. кип. 275—320°). Присутствие во фракции $>$ 0,5% ароматич. или алкилароматич. соединений тормозит, а 1% подавляет окисление. Отклонения от заданного температурного режима более ±3° не допускаются. В периодич. процессе при превращении I 35—40% продолжительность процесса 3—4 час., H_3BO_3 в кол-ве 4—5 вес.% вводят в реактор в виде суспензии в I при 80°. Теплоту р-ции отводят испарением смеси. Из конденсата воду удаляют, а I возвращают в реактор. Циркулирующий окисляющий газ освобождают от небольшого кол-ва нейтр. и кислых летучих в-в и поддерживают конц-ию O_2 добавкой воздуха и сбросом части газа. Продукт р-ции выводят, освобождают от избытка H_3BO_3. Из них при 3—5 *мм* рт. ст. отгоняют I, возвращаемые в реактор после промывки водн. щелочью в соотношении свежих I к возврату 1 : 1,5. Кубовый остаток гидролизуют при 95—98° и интенсивном перемешивании. Неочищ. спирты кипятят при 110° с 40—45%-ным водн. р-ром NaOH, взятом в кол-ве 101—102% от теоретич. кол-ва по числу омыления, и дистиллируют при 3—5 *мм* рт. ст. Выход дистил. спиртов 70%, считая на I. Степень регенерации H_3BO_3 97%. Из кубового остатка можно получить жирные к-ты. Ю. Голынец

48318. **Рациональные методы работы в мыловаренной промышленности. Цильске** (Betrachtungen über rationellere Fertigungsmethoden in der Seifen-Industrie. Zilske H.), Fette. Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 9, 757—766 (нем.)

Форма мыловаренного котла, обеспечивающая наиболее быстрый отстой мыла, должна отвечать коэффициенту: $q = HF/V$, где H — высота котла, F — общая внешняя поверхность котла и V — его объем. В случае нейтр-ции жирных к-т р-ром кальцинированной соды рекомендуется проводить этот процесс в горизонтальной шнековой мешалке, заключенной в кожух, имеющий форму трубы. Это способствует более легкому выделению CO_2. Для окончательного освобождения мыла от CO_2 мыло, вышедшее из шнековой мешалки, должно пройти еще через каскад обогреваемых плит (изготовленных из стали V2A). Мыло растекается по плитам в виде пленки и полностью освобождается от углекислого газа. Рассмотрены преимущества и недостатки предложенных непрерывных методов произ-ва мыла. Приведена зависимость скорости омыления жира от т-ры: 150° 1886 сек.; 180° 538 сек.; 210° 168 сек.; 260° 21,9 сек.; 300° 4,3 сек. Отмечено, что мыло, приготовленное при высокой т-ре, быстро прогоркает и на его поверхности образуются пятна. Ф. Неволин

48319. **Условия доомыливания нейтрального жира в мыльной массе после карбонатного омыления. Беспятов М. П.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 31—32

Исследована скорость и полнота омыления NaOH нейтр. жира в мыльной массе, полученной после карбонатного омыления. Проведены три серии опытов: омыление одним NaOH, одной Na_2CO_3 и двойное последовательное омыление Na_2CO_3 и NaOH. Опыты проводились в интервале 100—180° с высокотитровым саломасом подсолнечного масла при глубине расщепления 92,4—76,8%. Омыление при 100° проводили как периодич., так и непрерывным способом при механич. перемешивании (50—200 об/мин.), а при высоких т-рах под давлением — в автоклаве с мешалкой (50 об/мин.). Установлено, что скорость и полнота омыления нейтр. жира в карбонатной массе NaOH не зависят от того, проводилось ли омыление саломаса одним только NaOH или ему предшествовало карбонатное омыле-

ние. При избытке NaOH в мыльной массе 0,6—0,4% достигается практически полное омыление за 40 мин. Скорость омыления в карбонатной массе едкой щелочью увеличивается с повышением т-ры. В первой стадии непрерывного доомыления едкой щелочью карбонатной массы необходимо энергичное перемешивание, при котором в мыльном клее остается до 1% неомыленного нейтр. жира, доомыливание которого может проводиться уже при менее интенсивном перемешивании, но с более длительным пребыванием омыляемой массы в зоне р-ции. Первые опыты по доомыливанию посредством NaOH карбонатной массы при нормальном давлении и 100° в аппарате ТНБ на Харьковском мыловаренном комбинате дали положительные результаты. М. Землянухина

48320. **Изучение равновесия влаги в мыле и высушивание мыльной стружки. Эдзаки, Овада, Ногути** (Ezaki H., Owada K., Noguchi S.), Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, **21**, № 10, 666—672 (японск.; рез. англ.)

На основании проведенных исследований установлено, что влажность не оказывает существенного влияния на скорость высушивания при относительной влажности воздуха до 60%, но около этой относительной влажности скорость высушивания замедляется и затем мыло при большей относительной влажности начинает абсорбировать влагу извне. Чем тоньше стружка, тем быстрее идет высушивание в первый период; во втором периоде скорость высушивания замедляется. Время высушивания обратно пропорционально квадрату толщины стружки; скорость высушивания возрастает с повышением т-ры, но зависит от изменения фаз мыла. Ф. Неволин

48321. **Новый метод определения истираемости кускового мыла. Штёссер** (Neue Methode zur Prüfung des Abwaschverhaltens stückförmiger Waschmittel. Stoesser K. von), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 11, 972—973 (нем.)

Рассмотрены существующие способы определения истираемости, указаны их недостатки и приведены требования, которым должна удовлетворять аппаратура для более точного воспроизведения условий ручной стирки. Описан сконструированный автором аппарат, представляющий собой шаровую мельницу, внутренние стенки которой обложены поливинилхлоридом. Истирание мыла производится покрытыми поливинилхлоридом шарами при вращении мельницы под углом 45° к горизонту. Подача и отвод воды регулируются. Приведены результаты испытаний. Дан рисунок аппарата. Г. Шураев

48322. **Жидкие мыла. Тум** (Schmierseife für Übersee. Tum Joh), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 5, 110 (нем.)

Способы получения и свойства жидких мыл. Начало см. РЖХим, 1957, 78570. С. Шумахер

48323. **Синтетические поверхностноактивные вещества. Рихтер** (Synthetische oberflächenwirksame Grundstoffe. Richter Gerd), Chem. Technik, 1957, **9**, № 3, 156—158 (нем.)

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с получением сульфированных производных синтетич. углеводородов, получаемых синтезом Фишера — Тропша, а также соответствующих производных нефти. Указано, что капилляроактивные четвертичные соединения аммония катионоактивны и бактерицидны. М. Рейбах

48324. **Техническое применение поверхностноактивных веществ. Маннек** (Der Einsatz von waschaktiven Substanzen im chemisch-technischen Sektor. Manneck H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 26, 801—802 (нем.)

Указаны области применения различных поверхностноактивных в-в: в произ-ве дезинфицирующих, чистящих, смачивающих и эмульгирующих средств, в частности для очистки, удаления ржавчины, антикоррозийной защиты и обезжиривания металлич. поверхностей; в различных процессах обработки металлов; в лакокрасочной пром-сти, в произ-ве антипаразитич. препаратов, средств для повышения сохранности удобрений и др. Г. Фрид

48325. **Новые моющие средства. Шеми** (Les nouveaux détersifs Chemist A.), Trav. peint., 1957, **12**, № 8, 308 (франц.)

Краткий обзор синтетич. моющих средств с указанием их преимуществ по сравнению с обычным мылом. Ф. Неволин

48326. **«Тего 51» — новое моющее и дезинфицирующее средство для консервной промышленности. Бюринг** («Tego 51», ein neuartiges Reinigungs- und Desinfektionsmittel für die Konservenindustrie. Bühring H. J.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1957, **42**, № 10, 203—206 (нем.)

Фирма Т. Гольдшмидт в г. Эссене выпустила моющее и дезинфицирующее средство, которое благодаря безвредности, отсутствию запаха и инертности к металлу, нашло применение в мясной, рыбной, овощеи фруктоконсервной пром-стях, а также на кондитерских предприятиях, где оно служит для очистки и дезинфекции помещений, спецодежды, инвентаря, оборудования и уничтожения специфич. запахов. Основное в-во нового средства — высокомолекулярная аминокислота. Водн. р-р «Тего 51» быстро убивает все гнилостные и болезнетворные бактерии, в том числе туберкулезные, а при 60° — самые стойкие споры. В присутствии белков «Тего 51» слегка снижает свою дезинфицирующую способность. М. Серебрякова

48327. **Алкилоламиды жирных кислот. Гофман** (Fettsäurealkylolamide. Hoffmann H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, **83**, № 26, 779—782 (нем.)

Рассмотрены применение алкилоламидов (I) в качестве компонентов моющих средств и возможность сочетания их с мылами, употребление I как эмульгаторов, свойства диалкилоламидов и этоксилированных I. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 37684. А. Емельянов

48328. **Сульфирование жирных спиртов. Хосман** (Gesulfateerde vetalcoholen. Hosman B. B. A.), Chem. courant, 1956, **55**, № 1764, 29—30 (гол.)

48329. **Йодсодержащие шампуни. Кантор, Мост, Шеланский** (Iodophor-iodine shampoos. Cantor A., Most S., Shelanski M. V.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, 7, № 5, 419—427 (англ.)

Обзор. Библ. 30 назв. Н. Л.

48330. **Препараты, очищающие кожу (бактерицидные мыла). Саскайнд** (The essentials of skin cleansing. Suskind Raymond R.), Drug and Cosm. Ind., 1957, **80**, № 5, 602—603, 668, 674, 676 (англ.)

Описаны препараты, применяемые для очистки кожи. В мыла и детергенты рекомендуют вводить бактерициды (гексахлорофен; 3,5,6-трихлор-2-гидроксифенилметан; 4,6-дихлорфенол и др.) и терапевтич. реагенты (сера, салициловая к-та, резорцин). В этом случае они могут применяться при различных заболеваниях кожи (себорреи, *Acne vulgaris* и др.). В качестве очищающих средств, заменяющих мыла, рекомендуют применять сульфированные масла, алкиларилсульфонаты, сульфированные жирные эфиры и др., имеющие более низкий pH, чем мыло, и лучше воспринимающиеся кожей, особенно при некоторых заболеваниях. Для сухой кожи рекомендуются пережиренные мыла. И. Вольфензон

48331. **Исследование поверхностноактивных веществ. II. Получение и характеристика поверхностной**

активности натриевых солей сульфатов моноглицеридов синтетических жирных кислот. Едлинский, Хампель (Z badań nad środkami powierzchniowo-czynnymi. II. Otrzymywanie i aktywność powierzchniowa soli sodowych siarczanów monoglicerydów syntetycznych kwasów tłuszczowych. Jedliński Zb., Hampel M.), Przem. chem., 1956, 12, № 1, 47—51 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан синтез Na-солей (I) сульфатов моноглицеридов, приготовленных из синтетич. жирных к-т и из природных жиров. Этерификация проводилась в присутствии 0,2% ZnO (на исходный продукт) в качестве катализатора. I показали значительную поверхностную активность. Поверхностное натяжение р-ров этих соединений равно или ниже, а способность к пенообразованию и удалению загрязнений выше, чем у аналогичных препаратов, полученных на базе лауриновой к-ты. Все синтезированные в-ва малогигроскопичны. I отличаются от аналогичных продуктов, полученных из кокосового масла, только светло-желтой окраской и очень мягкой консистенцией. М. Рейбах

48332. **Исследование моющих средств. Карьер, Бюргер** (Het onderzoek van wasmiddelen. Carrière G., Burger P.), Chem. en pharmac. techn., 1956, 12, № 2, 19—21; № 3, 36—37; № 4, 55—56; № 7, 105—106; № 8, 121—123; № 10, 149—150; № 13, 191—192 (гол.)

48333. **Определение оксиэтиленовых соединений в присутствии жирных спиртов. Брюэ** (Le dosage des composés oxyéthylènes en présence d'alcools gras. Bruay Yves), Ind. text., 1957, № 850, 675—676 (франц.)

Приведена методика определения полигликолевых продуктов конденсации окиси этилена в виде нерастворимых комплексов с фосфорвольфрамовой к-той.
К. Т.

48334. **Роль щелочей в моющем процессе. Вондрак** (Die Wirkung der Alkalien im Waschprozeß. Wondrak Werner), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 10, 569—570 (нем.)

Исследовалось влияние щелочей на хлопчатобумажные и целлюлозные ткани в конц-иях, применяемых при стирке (5 *г/л* мыла или сульфоната жирной к-ты и 10 *г/л* соды или силиката Na), в зависимости от т-ры. Для исключения влияния растворенного в воде кислорода воздуха материал обрабатывают без химикатов в течение 48 час. в воде и затем испытывают его прочность на разрыв. Установлено, что прочность хлопчатобумажных тканей с повышением т-ры при стирке со щелочами увеличивается, в особенности при применении силиката Na. В процессе стирки происходит растворение пектинов, лигнинов и низкомолекулярных составных частей волокна и изменение ориентации кристаллич. областей (подобно явлениям, происходящим при мерсеризации). На целлюлозные ткани повышение т-ры при стирке оказывает вредное действие, особенно в присутствии силиката Na. Потеря прочности от химикатов составляет 12%. Исследовалось также влияние Na-фосфатов, Na-силиката и соды на выцветание окрашенных тканей при стирке. Результаты приведены в диаграммах. Г. Шураев

48335. **Влияние мыла и синтетических моющих средств на кожный покров человека. Саскайнд** (Cutaneous effects of soaps and synthetic detergents. Suskind Raymond R.), J. Amer. Med. Assoc., 1957, 163, № 11, 943—946 (англ.)

На основании критич. обзора эксперим. и литературных данных указано на недостаточность существующих знаний о действии мыла и синтетич. моющих средств на кожный покров. Ф. Неволин

48336. **Дисперсии, эмульсии и эмульгирующие агенты. Ракканьи** (Dispersioni, emulsioni ed agenti emulsionanti. Raccagni Sergio), Tinctoria, 1957, 54, № 9, 351—355 (итал.)

Популярное изложение современных представлений о механизме образования эмульсий. А. Верещагин

48337. **Получение устойчивых эмульсий. Кавакажи**, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 3, 10—12 (японск.)

48338. **Проблема моющих средств при автоматическом мытье. Боневиц** (Detergent problems in automatic cleaning. Bonewitz E. L.), South. Dairy Prod. J., 1957, 62, № 3, 60, 62—63, 67—68, 70 (англ.)

Обсуждаются проблемы механизированной очистки оборудования молочных предприятий, работающего при различных условиях. Очистка оборудования и трубопроводов, работающих при относительно низких т-рах, может быть осуществлена любым хорошим очищающим средством, состоящим, напр., из силиката, комплексных фосфатов и смачивающего в-ва. Для оборудования, работающего при высоких т-рах, требуются средства с большим содержанием NaOH (до 85%), остальное составляют фосфаты и органич. водосмягчающие в-ва. Ф. Неволин

48339 К. **Производство мыла и щелока. Велес** (Fabricación de jabones y lejías. Velez J. Barcelona, Bruguera, 1956, 240 p., il.) (исп.)

48340 С. **Жиры рыб. Методы испытаний. Определение числа омыления** (Trany. Oznaczanie liczby zmydlenia). Польск. стандарт, PN-54, A-85906 (польск.)

48341 П. **Способ понижения содержания свободных кислот в жирах и маслах. Беренс** (Sposób odkwaszania tłuszczów i olejów. Berens Julian) [Glowny Instytut Przemysłu Rolnego i Spożywczego]. Польск. пат. 37119, 15.10.55

Патентуемый способ заключается в этерификации свободных жирных к-т полиглицерином. Указано, что полиглицерин этерифицируется жирными к-тами быстрее и при более низких т-рах, чем глицерин, давая неполные эфиры. Процесс может быть проведен как изолированно, так и в сочетании с другими процессами: плавления, рафинации или отверждения. Отмечается, что эфиры полиглицерина безвредны для здоровья. М. Рейбах

48342 П. **Смеси, применяющиеся как антиоксиданты для жиров. Магоффин** (Composition useful as antioxidant for fats. Magoffin James E.) [Canadian Kodak Co., Ltd]. Канадск. пат. 511767, 12.04.55

В качестве антиоксидантов для жиров патентуются: конц. р-ры в пропиленгликоле по крайней мере одного в-ва общей ф-лы $n = ROC_6H_3(R')OR$, где R — алкильная группа, содержащая 1 или 2 атома С, а R' — Н или третичная алкильная группа с 4—5 атомами С; смесь гидрохинона, бутилоксианизола (причем третичная бутильная группа находится в орто- или метаположении к метоксигруппе) и лимонной или аскорбиновой к-ты или смесь (в вес. ч.) пропиленгликоля 100, бутилоксианизола 30, гидрохинона 15, ортофосфорной к-ты 6. Н. Любошиц

48343 П. **Способ изготовления ланолина из предварительно нейтрализованного и обезвоженного шерстяного жира. Пясек, Соколовский, Бородзинский, Намысловский, Сикорский** (Sposób wytwarzania lanoliny z uprzednio zobojętnionego i odwodnionego tłuszczopotu. Piasek Zenon, Sokołowski Zbigniew, Borodziński Kazimierz, Namysłowski Stanisław, Sikorski Bronisław). Польск. пат. 39551, 10.01.57

Патентуемый способ заключается в проведении через слой адсорбента предварительно нейтрализованного и обезвоженного нагретого до 85° шерстяного жира. М. Рейбах

48344 П. Процесс получения синтетических жирных кислот путем окисления парафинов. (Verfahren zur Herstellung synthetischer Fettsäuren durch Paraffinoxydation. Paul Zschimmer). Пат. ФРГ 1002749, 25.07.57

Получение синтетич. жирных к-т из парафинов предложено вести в присутствии катализаторов, окислов металлов, получаемых из карбонилов этих металлов в процессе окисления, которое ведется в присутствии эмульгаторов. После начала р-ции карбонилы металлов тотчас же распадаются с образованием соответствующих окислов. Проведенные исследования с применением жидких карбонилов Fe, Mn, Pb, Co, Ni, Cr, Mo, W и растворимых в жирных к-тах карбонилов Pt, Ag, Os, Ir, Ru дали отличные результаты. Примеры. 1) 100 *кг* парафина, 200—300 *г* карбонила Co и 100—500 *г* триэтаноламина окисляют при пропускании воздуха при 65—114°; кол-во пропускаемого воздуха 15—20 *м*³ в час, 2) 100 *кг* парафина, 5 *кг* карбонила Pt и 100—500 *г* триэтаноламина окисляют в аналогичных условиях. Т-ра р-ции ⩽120°. После 6—8 час. окисление заканчивается. Продукт окисления светлого цвета с числом омыления 150 и кислотным числом 50—75; содержание неомыляемых ~50%.

Л. Шулов

48345 П. Метод производства мыл. Уайнер (Method of making soap. Winer Baruch). Пат. США 2753363, 3.07.56

Патентуется способ получения конц. мыла, содержащего ⩽15% влаги, не прибегая к высушиванию его. Способ состоит в 2-стадийном омылении расщепленного жира, содержащего ⩽15% триглицеридов. Расщепленный жир предварительно нагревают до 80—175° и жирные к-ты на 30—80% нейтрализуют сухой кальцинированной содой. После этого массу охлаждают и затем производят доомыление жира конц. р-ром NaOH. Этим методом возможно производить различные сорта мыла (туалетное мыло, мыльные хлопья и т. д.).

Ф. Неволин

48346 П. Усовершенствования, относящиеся к более экономичному использованию кусков мыла. Вараль (Perfectionnements apportés dans la présentation des pains de produits solubles et notamment des pains de savon. Varale Henri). Франц. пат. 1117190, 18.05.56

В целях уменьшения потерь мыла за счет набухания его при хранении на умывальнике патентуется способ, ускоряющий высыхание мыла и сохраняющий его отдушку. С этой целью концы нити заделываются в кусок так, что образуется петля, при посредстве которой кусок подвешивается в спец. ящике с крышкой, причем кусок не касается стенок ящика. Приведены схемы ящика и закрепления куска мыла.

Ф. Неволин

48347 П. Усовершенствования в приготовлении кусков мыла и нанесении на них надписей. Шоме (Perfectionnements apportés aux modes de fabrication et de présentation des savonnettes et savons solides, et aux procédés de réalisation d'inscriptions à leur faire porter. Chomé Jacques) [Soc. J. Chomé]. Франц. пат. 1128532, 7.01.57

Патентуется способ приготовления нескольких кусков мыла в виде пластины, в которой куски отделены один от другого бороздками, что позволяет легко отламывать кусок мыла от общей пластины и наносить на него надписи или рисунки. Пластины мыла, разделенные на отдельные куски, готовят охлаждением жидкого мыла в соответствующих формах или мыло сначала охлаждают, а затем прессуют. Нанесение надписей или рисунков осуществляют следующим образом. Одну сторону мыла покрывают тонким слоем нерастворимого целлюлозного лака, затем наносят краской с помощью трафарета соответствующую надпись или рисунок, после чего снова наносят слой нерастворимого в воде лака. При употреблении такого мыла надпись не смывается до полного использования куска.

Ф. Неволин

48348 П. Алюминиевые мыла. Мейсон, Голдстейн, Коттер (Aluminum soaps. Mason Scott, Goldstein Herman B., Cotter Joseph F.) [Sun Chemical Corp.]. Пат. США 2758123, 7.08.56

Алюминиевое мыло получают из к-т, состоящих из ~ 10—40% насыщ. высших жирных к-т (I) с не менее чем 16 атомами C (напр., стеариновой к-ты, гидрированных I таллового масла или гидрированных I рыбьего жира), ~ 20—60% лауриновой к-ты и I растительных масел, напр. кокосового масла, в которых преобладает содержание лауриновой к-ты и ~ 20—60% 2-этилгексановой к-ты (II); содержание Al_2O_3 в конечном продукте регулируется взаимодействием 1,3—2,3 молей NaOH с каждым молем мылообразующей к-ты. Получаемые натровые мыла полностью нейтрализуются сернокислым алюминием, применяемом для этого в небольшом избытке, против стехиометрич. кол-ва. Описаны составы для получения мыл; напр. 2,7 *кг* гидрированных I рыбьего жира, 5,4 *кг* I кокосового масла, 5,4 *кг* II, 9,1 *кг* 50%-ного р-ра NaOH и 14,1 *кг* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O_2$.

Б. Шемякин

48349 П. Моющее средство. Клингнер (Waschmittel. Klingner Walter). Пат. ГДР, 10525, 27.09.55

Моющие средства (МС), содержащие синтетич. детергенты, вырабатываются с добавкой сильных щелочей, повышающих моющую способность МС. При повышенных т-рах стирки свободная щелочь понижает прочность ткани. Для устранения этого предложено в МС вводить персульфаты щел. металлов, которые при повышенных т-рах гидролизуются с выделением O_2 и образованием $NaHSO_4$, который нейтрализует щелочь. Если МС содержит карбонаты, то выделяющиеся в процессе стирки O_2 и CO_2 приводят к увеличению моющего эффекта за счет отбеливания и пенообразования. Пример. МС содержит (в вес. ч.) ~ 20—40 Na_2CO_3, ~20—40 щел. соли метакремневой к-ты, ~ 5—20 щел. соли надсерной к-ты или персульфата аммония.

Н. Фрумкина

48350 П. Шампунь для волос, содержащий ланолин. Верблен (Residual lanolin hair shampoo. Verblen Jack R.). Пат. США 2756178, 24.07.56

Патентуется шампунь для мытья волос, в который введен значительный процент ланолина, что предотвращает обезжиривание и излишнее пересушивание волос, часто вызываемое применением обычных моющих средств. В состав шампуня входит 10—35 вес. ч. моноизопропаноламида стеариновой к-ты, или другой высокомол. жирной к-ты ($C_{12} - C_{18}$), 6—22 ч. спирта, 15—50 ч. ланолина, 15—40 ч. Na-лаурилсульфата и 0—54 ч. воды, причем ланолин должен составлять ⩾ 15% от веса шампуня, а амид — 70% от веса ланолина.

М. Землянухина

48351 П. Моющее средство для бытовых предметов и автомобилей и способ его приготовления. Воркум (Produit de lavage particulièrement pour véhicules automobiles et pour usages domestiques et son procédé de préparation. Workum Louis). Франц. пат. 1117250, 18.05.56

Патентуется моющее средство для бытовых предметов и преимущественно для мытья автомобилей, состоящее из: 10—30 ч. моющего средства, «Марлопон 70/60»; 30—50 ч. моющего средства «Марлон F. R.»; 2—4 ч. 30—40%-ного р-ра гексаметафосфата и 50—100 ч. смягченной воды. Могут прибавляться также отдушка и краска. Это моющее средство представляет

собой вязкую жидкость. Для употребления 1 вес. ч. моющего средства разбавляется 40—120 ч. воды.

Ф. Неволин

48352 П. **Процесс стирки с использованием гипохлорита кальция с высоким содержанием хлора. Мак-Махон** (Process of laundering using hth and composition therefor. MacMahon James D.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат США 2753241, 3.07.56

Патентуется применение в процессе полоскания белья композиции, состоящей из гипохлорита кальция с высоким содержанием активного хлора (40—65%), кальцинированной соды (23—47%), триполифосфата (3—7%) и негашеной извести (6—8%). Эта композиция применяется во время второго полоскания при конц-ии ~ 200 ч. на 1 млн. ч. воды. В этих условиях не образуется Са-мыл за счет гипохлорита кальция.

Ф. Неволин

См. также: Антиоксидантное и синергическое действие при окислительном прогоркании жиров 17707Бх. Самое древнее мыло в истории 45533

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

48353. **О доброкачественности сахарной свеклы. Хильдебрандт, Мюльпфорте** (Bemerkungen zum Gütebegriff der Zuckerrüben. Hildebrandt H. W., Mühlpforte H.), Mitschurinbewegung, 1957, 6, № 20, 916—923 (нем.)

Рассмотрено влияние различных факторов на биологич. свойства свеклы, содержание несахара и накопление вредного N в период ее вегетации, при уборке и хранении. Выявлена недостаточность технологич. определения доброкачественности, как соотношения сахар/Бр., в %, без установления состава несахаров — содержания золы и N. Предложены мероприятия для улучшения качества свеклы в период от посева до поступления в переработку.

Г. Таращанский

48354. **Сохранение качества свеклы от уборки до переработки. Валленштейн** (Wie wird die Rübenqualität zwischen Ernte und Verarbeitung erhalten? Wallenstein H. D.), Zucker-erzeugung, 1957, 1, № 1, 9—13 (нем.)

Указаны основные причины потерь урожая, порчи свеклы и потерь сахара за период от уборки до переработки: обломка корней и обрезка больших головок при копке; повышенная т-ра хранения, при которой, из-за усиленного дыхания, увеличиваются потери сахара; замерзание и последующее оттаивание свеклы, ведущее к порче, с образованием увеличенного кол-ва несахаров; действие микроорганизмов, особенно на поврежденные части корней и срезы головок. Предложены мероприятия, основным из которых является хранение в закрытых буртах с определенным тепловым режимом, обеспечиваемым продуванием кондиционированного воздуха и асептированием буртов.

Г. Таращанский

48355. **О хозяйственной оценке сортов сахарной свеклы. Брыкчинский** (Bemerkungen über eine wirtschaftliche Bewertung der Zuckerrübensorten. Brykczynski J.), Zucker, 1957, 10, № 23, 511—513 (нем.)

Выявлены отдельные компоненты стоимости сахара в свекле по сортам на 1 *га* посева, в зависимости от ее сахаристости и урожайности. Обобщены данные по элементам и стоимости выработанного сахара, полученных мелассы и жома и утилизированной ботвы с 1 *га* посева свеклы по сортам; выведены ф-лы, позволяющие давать объективную экономич. оценку эффективности каждого сорта.

Г. Таращанский

48356. **Влияние погоды на урожай, хранение и переработку сахарной свеклы. Валленштейн** (Der Einfluß des Wetters auf Ernte, Lagerung und Verarbeitung der Zuckerrüben. Wallenstein H. D.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 11, 535—539 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрены результаты систематич. метеорологич. наблюдений за 50 лет и сопоставлены с данными о трудностях уборки свеклы, дефектах хранения и затруднениях при переработке и об увеличении потерь сахара. Рекомендовано: производить более раннюю и ускоренную копку и вывозку свеклы и раньше начинать переработку, организовать централизованное хранение свеклы на заранее подготовленных площадках в укрытых буртах, с регулированием теплового режима, путем подачи кондиционированного воздуха.

Г. Таращанский

48357. **О пектине и декстране в соках сахарного завода. Вуков** (Ueber Pektine und Dextrane in Zuckerfabriksäften. Vukov K.), Z. Zuckerind., 1958, 8, № 1, 14—17 (нем.; рез. англ., франц.)

Показано вредное влияние пектина и декстрана на качество сатурационных соков и связанные с этим затруднения при их фильтрации. Для облегчения очистки и улучшения качества соков, содержащих пектин, предложено изменение способа и режима очистки на дефекации и сатурации. Вредное влияние декстрана предложено ослабить путем окисления гипохлоритом натрия. Фильтрующую способность соков при исследовании определяли модифицированным прибором Силина.

Г. Таращанский

48358. **Физико-химическое исследование очистки свекловичного сока. VI. Освобождение кальция из пектата кальция сатурацией углекислым газом. Вашатко, Кон, Конова** (Fyzikálno-chemické štúdium epurácie repnej šťavy (VI) Uvoľnenie vápnika z pektatu vápenatého saturáciou kysličníkom uhličitým. Vašátko J., Kohn R., Kohnová Z.), Listy cukrovarn., 1957, 73, № 12, 279—282; Chem. zvesti, 1957, 11, № 8, 467—477 (словацк.; рез. русск., нем.)

Рассмотрена и проверена экспериментально теория освобождения Са, связанного в пектате Са, при сатурации сока CO_2. Установлено, что Са, связанный карбоксилами пектиновой (полигалактуроновой) к-ты, может быть освобожден путем сатурации CO_2 только в присутствии щел. гидроксила. В данном случае имеет место обменная р-ция пектата Са со щел. карбонатом (аналогичная р-ция при 2-й сатурации), обменная р-ция возможна и при сатурации сока CO_2, дефекованного известью при условии избытка щелочности и при глубоком пересатурировании нефильтрованного сока до pH 2-й сатурации. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 44773.

Н. Баканов

48359. **О теории последней сатурации. I. Применение прибора Варбурга для контроля последней сатурации. Бурианек, Дурдик, Чигал. II. Вывод критерия минимального образования углекислого кальция в соке после последней сатурации. Бурианек, Дурдик** (Příspěvek k theorii poslední saturace. I. část. Použití Warburgova přístroje ke sledóvani poslední saturace. Buriánek Josef, Durdik František, Čihal Karel. II. Část. Odvození kriteria pro minimální vznik uhličitanu vápenatého ve šťavě po poslední saturaci. Buriánek Josef, Durdik František), Listy cukrovarn., 1957, 72, № 6, 133—135, 136—140 (чешск.; рез. русск., нем.)

I. Используя прибор Варбурга разработали методику определения кол-ва связанной CO_2 в соке последней сатурации и конц-ии слабых оснований в атмосфере CO_2 газа. Результаты экспериментов показаны в таблицах и графиках. Установлен критерий для

суждения о миним. образовании нерастворимого $CaCO_3$ в соке последней сатурации.

II. Теоретически и экспериментально показано, что на последней сатурации существует такая щелочность сока, при которой $CaCO_3$ образуется в наименьшем кол-ве. Достижение такой щелочности не зависит ни от равновесия р-ции, ни от т-ры и плотности сока. Н. Баканов

48360. Некоторые наблюдения над сахарным тростником, оставленным на корню для переработки в следующем сезоне. Тандон, Бходж (Some observations on leftover sugarcane in the succeeding crushing season. Tandon R. K., Bhoj R. L.), Indian Sugar, 1957, 7, № 7, 467, 469—471 (англ.)

Значительное увеличение за последние годы площади посева сахарного тростника в Индии привело к тому, что сахарные з-ды не в состоянии переработать весь тростник, даже в удлиненный период произ-ва, и часть урожая должна оставаться на корню в поле до следующего сезона. Наблюдения за опытными посевами тростника с уборкой его в нормальное время и с оставлением до следующего сезона, а также заводские опыты по переработке тростника, выращенного в нормальный период вегетации и с удлиненным сроком пребывания в поле, показали, что для районов с хорошо дренирующей почвой, при условии посева тростника средней и поздней спелости и переработке его в начале сезона, представляется возможным, как выход из положения, оставлять в поле тростник до следующего сезона. Г. Бенин

48361. Автоматическая центрифуга для белого сахара. Брукнер (Eine vollautomatische Weißzuckerzentrifuge. Brukner), Zucker, 1957, **10**, № 24, 540—543 (нем.)

Описаны центрифуги с программным управлением фирмы Selwig und Lange Braunschweig, испытанные в 1957 г. на одном из з-дов Кубы. Емкость корзины 600—650 *кг* утфеля, число оборотов 1500 в мин. Максим. производительность при 22 операциях ~ 6,5 *т/час* белого сахара, средняя производственная — при 17 операциях 5,1 *т/час*. Утфель подается в корзину под давл. 2—4 *ати* через сопла, направленные тангенциально к образующей корзины в направлении ее вращения. Загрузка 4—5 сек. Перекрытие воды, пара и утфеля быстродействующими вентилями-автоматами. Разгрузка сахара ~ 25 сек. ножом с гидравлич. приводом. Разгруженный сахар шнеком отвозится из корзины в желоб-трясучку. Отмечена высокая цветность получаемого сахара. Н. Гарденин

48362. Тепловой режим в силосе белого сахара. Кальхауге (L'état thermique dans un silo à sucre blanc. Kalhauge Erik), Sucrerie belge, 1957, **77**, № 3, 97—104 (франц.)

Исследованы условия хранения белого сахара в эксперим. силосах, сооруженных из различных материалов, в том числе из стали толщиной 8 *мм*, из бетона 200 *мм*, без изоляции и с тепловой изоляцией, состоящей из 80 *мм* стеклянной ваты и 8 *мм* этернита. Выявлено, что силос из бетона, даже без изоляции, обеспечивает требуемый тепловой режим и нормальную для сохранения сахара относительную влажность, если воздух, находящийся над верхней поверхностью сахара в силосе будет автоматически подсушиваться в спец. установке. При этом отпадает необходимость в продувании сахара кондиционированным воздухом, установка для получения которого в эксплуатации очень дорога. Предложенный способ уже применяется в Дании и Германии. Г. Таращанский

48363. Конденсация паров в сахарной промышленности. Несвадба (Brüden-Kondensation in der Zuckerindustrie. Nesvadba Lad.), Z. Zuckerind., 1958, **8**, № 1, 18—22 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследованы условия конденсации соковых паров в сахарном произ-ве; определены кол-ва воды, требуемые для конденсации при разных давлениях, т-ре, объемах неконденсирующихся газов и выведены ур-ния для расчетов конденсационных устройств; дан пример расчета. Рассмотрены различные конструкции конденсаторов, их эффективность при разных объемах и скорости пара; приведены схемы монтажа и вспомогательные устройства. Предложена поверхностная конденсация с охлаждением воздухом, как наивыгоднейшая. Г. Таращанский

48364. Противоточная регенерация ионитовых фильтров. Каски, Хардинг (Counterflow regeneration of deionizers. Caskey Paul H., Harding T. P.), Sugar J., 1957, **20**, № 5, 27—28, 30, 32 (англ.)

Обычно при регенерации катионитовых фильтров р-р к-ты подается сверху вниз. Опыты, проведенные в лабор. условиях и на электростанциях по очистке ионитами воды для паровых котлов, показали, что подача к-ты снизу вверх обеспечивает меньший расход к-ты при одновременном повышении качества очищ. воды. Г. Бенин

48365. Химия сахаров. 4. Виды сахаров. Пфейль (Chemie der Zucker. 4. Die Zuckerarten. Pfeil E.), Chem. Labor und Betrieb, 1956, **7**, № 12, 513-521 (нем.)

Последовательно описаны: триозы, тетрозы, пентозы, гексозы, олигосахариды и редкие сахара. Приведены их основные хим. и физ. свойства, структурные ф-лы, важнейшие р-ции образования и распада, роль в животном и растительном мире, промышленное значение, используемое сырье. Сообщение 3 см. РЖХим, 1958, 2771. Н. Гарденин

48366. Возможности широкого применения сорбита. Андерс (Sorbit, ein Produkt mit großer Zukunft. Anders Heinz), Prakt. Chem., 1957, **8**, № 12, 398, 401—402 (нем.)

Рассмотрены возможности использования сорбита и его р-ров в качестве заменителя глицерина: в косметике, в произ-ве бумаги при обработке курительного и жевательного табаков, в кожевенном произ-ве, при произ-ве клея, в текстильном и фармацевтич. произ-вах; в произ-ве сладостей добавление сорбита обеспечивает сохранение требуемых мягкости и свежести (карамель, кремы, тянучки, нуга и др.). Х. ч. сорбит может быть использован как реактив при определении борной к-ты в стали, при изготовлении алкидных смол и лаков из них, в произ-ве различных эфиров (эмульгаторов). Г. Таращанский

48367. Производство крахмала высокой чистоты. Моберли (Assures purer starch product. Moberly Les), Chem. Process, 1957, **20**, № 7, 35 (англ.)

Описана установка для получения крахмала, содержащего лишь 0,26% белка на з-де National Starch Products Inc. Установка состоит из серии центробежных сепараторов Мерко (заменивших лотки), которые сгущают мельничное крахмальное молоко и очищают его от основной части белка. Сгущение последнего также производят на сепараторах. Затем крахмальное молоко направляют на батарею мультигидроциклонов системы Dorr-Clone, состоящую из 8 последовательно работающих аппаратов. Каждый из аппаратов состоит из 480 шт. параллельно работающих элементов длиной 150 *мм* и диам. 19 *мм*, изготовленных из литого бакелита или найлона. Производительность каждого элемента соответствует 0,063 *л/сек* при давлении жидкости 2,7 *атм*. Эксплуатация гидроциклонов оказалась более удобной и дешевой сравнительно с сепараторами, в особенности по расходу энергии. Сепараторы и гидроциклоны установлены фирмой Dorr-Oliver Incorporated Dept. CP, Stamford. Н. Баканов

48368. Новые установки по производству крахмалпродуктов. Майкл, Швандт (This plant produces

starches old plant couldn't. Michael George, Schwandt Robert), Chem. Process, 1957, 20, № 8, 46—49 (англ.)

Описана технологич. схема и устройство нового з-да Staley по произ-ву дериватов кукурузного крахмала, пущенного в 1956 г. Отличительная особенность з-да — полная автоматизация процессов, центральное управление ими с общего пульта, герметизация аппаратуры и проведение ряда противовзрывных мероприятий. З-д производит ряд спец. модифицированных крахмалов для писчебумажной, текстильной, крахмальной и клеевой отраслей, для брикетирования и хлебопечения; фирмой присвоены этим крахмалам спец. наименования. Н. Баканов

48369. **Данные к проблеме консервирования некоторых естественных клеящих веществ. Бомар** (Příspěvek k problému konservace některých přírodních lepidel. Bomar Miroslav), Obaly, 1957, 3, № 5, 136—139 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описана методика и результаты исследования стойкости крахмальных и декстриновых клеев против бактерий и плесеней, разрушающих или изменяющих свойства этих клеящих средств. Установлены миним. конц-ии наиболее доступных и дешевых консервантов; наиболее активными консервантами оказались соединения пентахлорфенола. При конц-ии в крахмальных клеях 0,1% пентахлорфенолята Na стойкость их была установлена как против плесеней, так и бактерий. В декстриновых клеях при конц-ии этого консерванта в 0,02% прекращался рост бактерий, а при 0,04% отмечалось его сильное бактерицидное действие. Н. Баканов

48370. **Промышленное получение «пектина» из тамаринда в Индии. Савур** (Tamarind «pectin» industry of India. Savur G. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 13, 212—214 (англ.)

Описано получение желирующего комплекса («пектина») (П) из семян темаринда и дана сравнительная характеристика физ.-хим. свойств плодовых П и вновь полученного П. Последний включает 3 фракции (Ф). 1-я Ф растворима в холодной воде, не желирует, состоит из полиуронидов; 2-я и 3-я Ф растворимы (соответственно) в теплой и кипящей воде, состоят из полисахаридов и сильно желируют (клеящая способность их в 300 раз превышает таковую для кукурузного крахмала); П широко применяют: для шлихтования текстиля, склейки бумаги и искусств. шелка, для загустки бумажной и фибровой масс, в печатном деле, в косметич., фармацевтич. и кожевенной пром-стях, в произ-ве пластмасс и медицине (при колитах, дизентерии). Запатентованы способы использования П в пищевой пром-сти как стабилизатора мороженого и майонеза, а также в произ-ве сыров. В. Гурни

48371. **Прямой способ получения D-галактуроновой кислоты из пектинсодержащих материалов. Исихава** (Ishikawa Tsutomu), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 2, 158—161 (японск.)

Данные хроматографии на бумаге показывают, что при получении галактуроновой к-ты (I) из пектина главным фактором, препятствующим кристаллизации, является присутствие олигогалактуроновых к-т с низкой степенью полимеризации: кристаллич. I получают путем полного гидролиза, после чего выделяют нерастворимую в спирте Ва-соль, промывают небольшим кол-вом воды; в водн. р-ре содержится в основном мономер. Этим способом получали α-D-I из кожуры (флаведо и альбедо) летних сортов апельсинов, причем выход был приблизительно такой же, как при гидролизе пектина обычными способами. 100 *г* флаведо (содержание воды 3%) и 100 *г* альбедо (14,5% воды) нагревают, соответственно, с 1,5 и 3 *л* 2,5%-ной H_2SO_4 в течение 20 час.; получают 14,9 и 16,8 *г* Ва-соли. Из 100 *г* флаведо и альбедо получено, соответственно, 2,7 и 5,6 *г* α-D-I. Э. Тукачинская

48372. **Морские водоросли как сырье для химических продуктов. Кук** (Seaweed as a source of chemicals. Cook J. Gordon), Discovery, 1957, 18, № 11, 477—479 (англ.)

История и современное состояние использования морских водорослей в качестве сырья для хим. пром-сти. Рассмотрены свойства и применения продуктов, получаемых из бурых водорослей (альгиновая к-та, на основе которой вырабатываются многочисленные изделия) и из красных водорослей (агар-агар, находящий широкое применение в пищевой и фармацевтическ. пром-сти). С. Светов

48373. **Альгиновая кислота (состав, свойства, применение). Ведринский А. И.,** Сб. трудов Арханг. мед. ин-т, 1956, вып. 14, 69—77

Изучено получение альгиновой к-ты (I) и альгинатов (II) из водорослей Белого моря и методы их очистки. Ультрамикроскопически исследована р-ция образования нерастворимого II. Для получения нерастворимого II Ca в виде сплошного студня необходимо применять растворимый II в конц-ии не менее 0,4%. Разработан новый вариант весового метода определения набухания, имеющий значительные преимущества. Установлено, что набухание I и II в солевых р-рах сопровождается ионным обменом. Изучено высаливание растворимых II NH_4, K и Na из водн. р-ров р-рами солей тех же катионов. Показано, что ввиду значительной величины порогов конц-ии изученных электролитов, последние не могут применяться для высаливания II в условиях ведущегося произ-ва. Изучено получение фурфурола из водорослей и II. При действии 15%-ной H_2SO_4 с NaCl в качестве катализатора получено из II Na до 18% фурфурола. Разработаны методы получения на основе II: клея; устойчивых эмульсий; нерастворимых затвердевших пен. Показана возможность практич. применения растворимых и нерастворимых II. Л. Шулов

48374 К. **Таблицы для определения суммы сбраживаемых сахаров в мелассе. Лацис Г. М.** М., Пищепромиздат, 1957, 135 стр., 5 р. 65 к.

48375 К. **Технологическое оборудование свеклосахарных и рафинадных заводов. [Учебное пособие для технических специальностей институтов пищевой промышленности]. Знаменский Г. М.** М., Пищепромиздат, 1957, 371 стр., илл., 11 р. 20 к.

48376 П. **Метод экстрагирования сахара из сырья растительного происхождения. Хингст** (Verfahren zur Extraktion von Zucker aus pflanzlichen Stoffen. Hingst Georg) [Friedrich Uhde G. m. b. H.] Пат. ФРГ 962599, 25.04.57

Экстрагирование производится аминами (I) или их р-рами с органич. в-вами (этанолом, ацетоном и др.), содержащими I в кол-ве $< 50\%$. С технологич. точки зрения целесообразно применять высококипящие I и в частности алифатич. I. Насыщением полученного экстракта летучими к-тами (CO_2, SO_2 или их смесью) сахар (II) выделяется в кристаллич. форме. После отделения кристаллов II и отгонки к-т нагреванием р-р может быть возвращен в произ-во или предварительно отогнан под вакуумом от остатка растворенных в нем в-в. Применение I как селективного р-рителя II дает р-ры, свободные от многих несахаров, содержащихся в сырье. Применение высококипящих I по сравнению с NH_3, как это предусмотрено в пат. ФРГ 596091, позволяет вести процессы под атмосферным давлением. Пример: 250 *г* высушенной свекольной стружки смешивают с 750 *г* этаноламина (III)

при 50°. После отжатия полученного р-ра **II** в **III** стружка дважды выщелачивается аналогичным образом, промывается метанолом (**IV**) и высушивается. Второй и третий экстракты возвращаются на выщелачивание последующих порций стружки, а первый насыщается CO_2. Выпавший практически в чистой форме кристаллич. **II** отделяют на нутче, промывают **IV** и высушивают. Фильтрат после отгона **IV** (при 60—80°) возвращают в произ-во. Выделенная в процессе отгона **IV** CO_2 поступает на насыщение последующей порции р-ра **II** в **III**. Н. Гарденин

48377 П. Дозатор для подачи известкового молока в сырой сок. Неринг (Vorrichtung zur dosierten Zugabe von Kalkmilch zu Zuckerrohsäften. Naehring Emil) [Maschinenfabrik Buckau R. Wolf A.-G.]. Пат. ФРГ 966140, 11.07.57

Конструкция дозатора (Д) предусматривает размещение отверстия для пропуска известкового молока (ИМ) на дефекацию в зоне, недоступной для CO_2 и воздуха, что предотвращает образование осадка на стенках Д и связанное с этим изменение живого сечения отверстия. Д состоит из бака постоянного уровня с трубой, подающей ИМ в его нижнюю часть, и двух вертикальных труб, проходящих через дно и оканчивающихся внутри бака. Избыток подаваемого ИМ, переливаясь через одну из труб, возвращается к циркуляционному насосу, благодаря чему в Д поддерживается постоянный уровень ИМ. По второй, дозирующей трубе (ДТ) ИМ, проходя через вертикальную щель, расположенную на поверхности ДТ ниже уровня ИМ, поступает на дефекацию. Переливная труба имеет на своем конце передвижной патрубок, положением верхнего обреза которого устанавливается уровень ИМ в Д. Для изменения дозировки ИМ на ДТ насажена передвижная труба (ПТ), опусканием которой перекрывается часть высоты дозирующей щели. ПТ в своем крайнем нижнем положении прекращает подачу ИМ на дефекацию. Для более совершенного перекрытия щели ПТ имеет сальниковое уплотнение или кольцевую прокладку у дна Д. В отдельных случаях для очистки наружной поверхности ДТ от осадка ПТ при перемещении по вертикали вращается вокруг своей оси, для чего она имеет штифт, а ДТ — винтовой паз. Дан схематич. чертеж Д. Н. Гарденин

48378 П. Способ получения сахара из практически безводных смесей сахар-несахар преимущественно при обессахаривании мелассы. Шлипхаке (Verfahren zur Gewinnung von Zucker aus praktisch wasserfreien Gemischen von Zucker-Nichtzucker-Stoffen vorzugsweise zum Entzuckern von Melasse. Schliephake Dietrich) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.] Пат. ФРГ 1007710, 17.10.57

Патентуется усовершенствование способа выделения сахара из смеси сахара и несахара, напр. мелассы, состоящее в том, что при выделении кристаллов сахара из смеси с помощью уксусной к-ты их подвергают фракционированной промывке от прилипшего маточного р-ра сначала лед. уксусной к-той, а затем кипящей жидкостью, содержащей ограниченное кол-во воды и преимущественно этилацетат, которая вытесняет из межкристального пространства уксусную к-ту; сахар, удержанный в этой жидкости, растворяют в воде, а нерастворимую в воде часть жидкости (этилацетат) декантируют; р-р сахара упаривают. Для регенерации отработанную уксусную к-ту экстрагируют или обезвоживают. Г. Таращанский

48379 П. Непрерывнодействующий сатуратор для сахарного сока. Бонат (Saturationsgefäß zum kontinuierlichen Saturieren von Zuckersaft. Bonath Richard) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Пат. ФРГ 961340, 4.04.57

В основу конструкции сатуратора (С) принято создание возможно длительного периода основного процесса сатурации при интенсивной циркуляции сока и выдержка сатурированного сока в относительно спокойном состоянии, при котором происходит выравнивание его щелочности и использование еще не прореагировавшей CO_2. С состоит из вертикального цилиндрич. корпуса, разделенного горизонтальной перегородкой на нижнюю (НЗ) и верхнюю (ВЗ) зоны, сообщающиеся между собой через центральное отверстие в перегородке и через кольцевой зазор между нею и стенкой С. В центре НЗ размещена циркуляционная труба (ЦТ), нижняя часть которой переходит в инжектор, состоящий из двух сходящихся своими вершинами усеченных конусов. ВЗ также имеет ЦТ и кольцеобразный переливной желоб, примыкающий к стенке корпуса С. Смесь CO_2 и воздуха подается в инжектор и служит побудителем циркуляции сока в НЗ, поднимающегося по ЦТ и опускающегося по кольцевому зазору между ЦТ и стенкой С. Несатурированный сок непрерывно подается в ЦТ немного выше точки поступления смеси CO_2 и воздуха. Часть сатурированного сока, вытесняемая вновь поступающим, переходит в ВЗ, в которой завершается процесс сатурации. Сатурированный сок, переливаясь через борт желоба, покидает С. Дан схематич. чертеж С. Н. Гарденин

48380 П. Процесс выделения крахмала из фракций мокрого помола. Снайдер (Process for destarching wet milling fractions. Snyder Edward C.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2776228, 1.01.57

Для получения патоки, богатой белками, из продуктов мокрого помола кукурузы и сорго (крупной и мелкой мезги, глютена), состоящих из смеси богатой крахмалом клетчатки и белка, водн. суспензию этой смеси нагревают под давлением в 1 *атм* от 15 мин. до 2 час. при pH 3,2—4,0 до тех пор, пока часть крахмала и белка не будет гидролизована. Гидролизованную смесь фильтруют в горячем состоянии и полученный гидролизат конц-ией в 5—10% сгущается. Пример. 150 *г* влажной мелкой мезги кукурузы из фильтрпрессов, содержащей 40% сухих в-в и состоящей из 40% крахмала и 14,2% белков (по сухому в-ву), смешивают с 600 *мл* воды. Смесь содержит ~10% сухих в-в и имеет pH 3,6; ее нагревают в автоклаве 2 часа при 1 *ати*. Отделенный фильтрацией 5% гидролизат содержит в сухом в-ве 6,6% редуцирующих в-в и 4% белков. Изменением pH суспензии при гидролизе в пределах 2,4—4,0 можно изменять содержание редуцирующих в-в в фильтрате от 17,6 до 5,4% и белковых в-в от 10,7 до 4,2%. Н. Баканов

48381 П. Способ получения эфирных производных крахмала и новые виды этих продуктов. Ермстад, Кеслер (Method of preparing starch ether derivatives and new starch ether derivatives produced thereby. Hjermstad Erling T., Kesler Carl C.) [Penick & Ford, Ltd., Inc.]. Пат. США 2773057, 4.12.56

Частично этерифицированный, гранулированный, фильтрующийся крахмал получают обработкой водн. суспензии крахмала (1,3—2,3 ч. воды по весу крахмала) в присутствии р-ра гидроокиси щел. металла (0,2—0,28 моля на 1 моль крахмала) и солей щел. металлов (хлоридов, карбонатов, ацетатов, нитратов и сульфатов Na, K и Li в кол-ве 1—6 ч. по весу гидроокиси) этерифицирующими агентами, из группы алкилхлоридов (хлористые метил, этил, *н*-пропил, *н*-амил, бензил, аллил, хлорацетат Na, монохлорацетат K и Na), с нагреванием смеси в пределах 25—65°. На 1 моль крахмала присоединяется этерифицирующего агента от 0,005 до 0,15 моля. Пример. К суспензии кукурузного крахмала с 43,5% сухих в-в добавляют 10% (вес.) водн. р-ра NaCl и холодного р-ра NaOH

в кол-ве 4% по весу крахмала. Смесь хорошо перемешивают, помещают в вакуум (~0,85 *атм* разрежения) и пропускают через нее хлористый метил с постепенным поднятием давления до 1 *ати* и т-ры до 51°. Подача хлористого метила продолжается в течение 8—10 час. Затем суспензию с помощью HCl доводят до pH 5,0, обезвоживают на ячеистом фильтре, промывают для удаления солей и сушат. Дериват крахмала имеет пониженную т-ру клейстеризации (62—63°) и дает клейстер, слабо ретроградирующий при охлаждении. Н. Баканов

48382. **Приготовление сернокислых эфиров крахмала.** Паскалл (Preparation of starch sulfate esters. Paschall Eugene F.) [Corn Products Refining Co.]. Пат. США 2775586, 25.12.56

Сернокислый эфир крахмала в гранулированном виде получают путем обработки полусухого крахмала смесью водн. р-ров нитрита и бисульфата натрия. pH смеси должен быть в пределах 5—8; лепешку отфильтрованной смеси постепенно нагревают до ⩽120°. Пример. 13,8 *г* (0,2 моля) $NaNO_2$, растворенного в 50 *мл* горячей воды, в течение 5 мин. медленно смешивают с 80 *г* (0,77 моля) $NaHSO_4$, растворенного в 100 *мл* воды. После охлаждения pH смеси в течение 30 мин. путем прибавления 3,6 *г* (0,09 моля) NaOH доводят до 10. В эту смесь добавляют 180 *г* кукурузного крахмала. Суспензию отфильтровывают и получившуюся влажную лепешку сушат воздухом в течение 3,5 часа при 65° до конечной влажности 6,5%. После измельчения лепешку нагревают в вакуум-печи 3 часа при 100°. Добавлением водн. р-ра HCl pH продукта доводят до 7 и окончательно высушивают на воздухе. Получившийся дериват крахмала содержит 0,42% серы (по сухому в-ву); 50 *мл* клейстера его обладают скоростью истечения 70 сек. (определено по Скотту). Клейстер этого деривата был прозрачен и стоек в течение 4 недель. Н. Баканов

48383 П. **Приготовление агара с помощью жидкого аммиака.** Тании Кийоси, Кинумаки Сусуму. Японск. пат. 8130, 10.11.55

Патентуется метод приготовления агара путем его экстрагирования из растений с помощью водн. р-ра аммиака. В качестве заменителей аммиака можно использовать амины. Пример. 20 *г* высушенной на воздухе *Gelidium amanshii* закладывают в автоклав, заливают 105 *г* воды и 100 *г* жидкого аммиака, 1 час нагревают до 80° и экстрагируют. Экстракт фильтруют, удаляют аммиак, высушивают гель и получают 3,5 *г* агара. Приложена схема аппаратуры для технологич. процесса. А. Фрадкин

См. также: Углеводы 46870

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

48384. **Ферментативные превращения сахарозы в бродильных производствах.** Бернхауэр (Les transformations biochimiques du saccharose par les fermentations techniques. Bernhauer K.), Sucrerie belge, 1955, 74, № 19—20, 503—505 (франц.)

Обзор. Г. Т.

48385. **Волокнистые фильтры для обеззараживания воздуха, применяемого в бродильных производствах.** Гейден, Хамфри (Fibrous filters for air sterilization. Gaden Elmer L. Jr, Humphrey Arthur E.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2172—2176 (англ.)

Изложены теоретич. принципы конструкций фильтров, расчетные данные для определения проницаемости, скорости воздуха, падения давления и других параметров. М. Гарденин

48386. **Волокнистые фильтры для обеззараживания воздуха, применяемого в бродильных производствах.** Максон, Гейден (Fibrous filters for air sterilization. Maxon William D., Gaden Elmer L. Jr), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 12, 2177—2179 (англ.)

Описаны конструкция полузаводской установки эксперим. фильтра, заполненного стеклянным волокнистым материалом, проведение исследований и полученные результаты по испытанию производительности, эффекта обеззараживания, роста сопротивления при стерилизации фильтра паром. М. Гарденин

48387. **Подъемная сила и урожайность хлебопекарных дрожжей в зависимости от условий культивирования.** Латфуллина Р. Ш., Тр. Ин-та микробиол. и вирусол. АН КазССР, 1958, № 2, 131—142

Исследована зависимость подъемной силы и энергии размножения хлебопекарных дрожжей от соотношений источников углеродного и азотного питания, от перемешивания и конц-ии заквасок. Показано, что хлебопекарные свойства дрожжей обусловлены соотношением в среде сахаров и пептона. Энергия брожения и размножения дрожжей зависит от конц-ии заварок: добавление 0,05% сульфата аммония увеличивает подъемную силу. Активность дрожжей повышается при непрерывном перемешивании. Увеличение подъемной силы в среднем на 17% получили при выращивании дрожжей на заварке из смеси разных сортов муки. А. Емельянов

48388. **Перспективы научных исследований в спиртовой и ликеро-водочной промышленности в 6-й пятилетке.** Яровенко В. Л., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 5—18

48389. **Изучение некоторых физико-химических характеристик крахмалистого сырья в процессе его переработки на спирт.** Шульман М. С., Бюлл. научн.-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т спирт. и ликеро-водочн. пром-сти, 1957, № 3, 36—37

48390. **Переработка свеклосахарной патоки на спиртовых заводах Чехословакии.** Яровенко В. Л., Комаров А. Ф., Спирт. пром-сть, 1957, № 8, 25—29

В Чехословакии ~60% спирта вырабатывают из патоки и только 40% из картофеля, из зерна спирт не вырабатывают. Описаны режимы работы з-дов, перерабатывающих патоку. Выход спирта из 1 *т* сахара по этим з-дам составил за 1956/57 г. в среднем 61,7 *дкл.* Г. Н.

48391. **Об удалении воздуха и неконденсирующихся газов при разваривании сырья и перегонке бражки.** Гуляев С. П., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 34—36

Несвоевременное удаление неконденсирующихся газов (НГ) снижает вкусовые качества спирта-сырца из дефектного сырья и спирта-ректификата из него. Удаление НГ и воздуха при разваривании сырья и перегонке бражки осуществляют по следующей схеме: для подогрева сырья в разварниках, используют мятый и сдувочный пар, при открытых воздушниках до интенсивного выделения пара из разварников. При длительном подваривании газы удаляют периодически (через 5—10 мин.), открывая вентиль воздушника, а при разваривании — циркуляцией в выдерживатель.

Из последнего газы удаляют через воздушник очередного разварника. Глубокому выделению газов, улучшающему качество спирта, способствует работа по схеме вакуум-охлаждения и осахаривания. Для удаления газов при перегонке бражки скрубберные ловушки заменяют небольшими трубчатыми холодильниками. Конденсат от воздушников направляют в бродильный чан в начале брожения. Для периодич. удаления НГ в паровой фазе спирт. холодильника

устанавливают дополнительный штуцер. Приведены схемы разваривания сырья и перегонки бражки.

Г. Новоселова

48392. Химический состав спиртных напитков, полученных путем дистилляции. Сегура (Química de las bebidas alcohólicas destiladas. Segura Roque), Industria y química, 1956, **17**, № 10, 630—634 (исп.)

Рассмотрен хим. состав спирта-сырца и водок из различных видов сырья и пути образования содержащихся в них примесей: метилового спирта, высших спиртов, эфиров, альдегидов, к-т, ацетоина, диацетила, бутиленгликоля и др. Обсуждены влияние CO_2 на качество напитков и изменения состава водок в процессе старения.

Г. Логинова

48393. Определение катионов, добавленных в виски. IX. Спектрофотометрическое определение церия в ультрафиолетовой области. Про, Нелсон (Determination of added distinctive cations in whisky. IX. Ultraviolet spectrophotometric determination of cerium. Pro Maynard J., Nelson Raymond A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 3, 932—936 (англ.)

50 *мл* виски упаривают досуха (в платиновой чашке) на водяной бане, озоляют, добавляют 1 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают для удаления H_2SO_4 (оставляя только следы H_2SO_4), добавляют 5 *мл* воды (получая кислый р-р), добавляют 5 *мл* р-ра K_2CO_3 (500 *г* в 500 *мл* H_2O), после перемешивания измеряют светопоглощение при 340 *мμ*, в сравнении с р-ром, содержащим 5 *мл* воды и 5 *мл* р-ра K_2CO_3. В качестве стандартного применяют р-р, содержащий 2,659 *г* $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ в 1 *л* водн. р-ра ($\sim$1000 γ/*г* Ce). Точность метода $\sim$0,1 γ/*г*. Сообщение VIII см. РЖХим, 1958, 44808.

Г. Новоселова

48394. Быстрое определение содержания яичного желтка в эмульгированном ликере. Коттас (Schnellbestimmung des Eidottergehaltes von Emulsionslikören. Kottász J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **104**, № 4, 266—268 (нем.)

Для приготовления эмульгированного ликера применяют жиросодержащие продукты: молоко, яйца, какао. Яичный желток является главной составной частью яичных ликеров и коньяков, а также так называемых яичных коктейлей и вместе с какао входит в рецептуру эмульгированного ликера (горячего спиртного напитка). Содержание яиц в таких ликерах выражают кол-вом желтка в 1 *л* напитка, определяя содержание жира в ликере по Гросфельду или Розе-Готлибу.

А. Орлов

48395. Бутанолизопропаноловое сбраживание сахаристых материалов. Сообщение I. Исторический обзор и микроорганизмы. Баба (Baba Tameiji), Хиросима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Bull. Fac. Engng, Hiroshima Univ., 1957, **6**, № 2, 83—90 (японск.; рез. англ.)

Описано развитие произ-ва бутанола и изопропанола в Японии и на Тайване с применением *Clostridium toanum*. Брожение проводят в анаэробных условиях при 33° и pH 5,8—6,5 (регулируемом в ходе брожения добавлением $CaCO_3$). Сусло, содержащее 6—7,5% сахара, готовят из сока сахарного тростника или патоки. Продолжительность брожения 30—40 час. Выход р-рителей 30—34% (в пересчете на перерабатываемый сахар), из них 50—58% бутанола и 38—46% изопропанола, а в некоторых случаях также 1—24% ацетона. Для повышения выхода р-рителей к среде добавляют соевый или рапсовый жмых или обезжиренные рисовые отруби и 0,3% $(NH_4)_2SO_4$. Из резюме автора

48396. Производство глицерина брожением.— (Glycerol via fermentation.—), Canad. Chem. Process., 1957, **41**, № 11, 113—114, 116, 118, 120 (англ.)

Обзор развития методов произ-ва глицерина и многоатомных спиртов брожением. Описан современный способ сбраживания глюкозы или фруктозы осмофильными дрожжами с образованием глицерина и арабита. Брожение длится 6—10 дней в зависимости от первоначальной конц-ии сахара, которая для быстрого сбраживания не должна превышать 30%. При сбраживании субстрата, содержащего глюкозу, кукурузный экстракт и мочевину в отношении 2000 : 75 : 35, до 60% глюкозы сбраживают, давая равные кол-ва глицерина и арабита. Кроме того, образуется CO_2 и немного камедей. Максим. выход глицерина и арабита дает брожение при 37° при аэрации субстрата с поглощением в час 40 ммолей на 1/*л* O_2. После брожения жидкость отделяют от дрожжей, осветляют углем, отгонкой удаляют воду, осаждают камеди добавлением 5 объемов горячего спирта. По охлаждении арабит выкристаллизовывается. Глицерин выделяют фракционной перегонкой.

А. Кононов

48397. О методах анализа солода. 2. Вермейлен (L'interprétation des analyses de malt. 2e communication. Vermeylen J.), Fermentatio, 1957, № 6, 272—278 (франц.)

Предложена уточненная таблица соотношений мутности солода, разницы в содержании экстракта в грубом и тонком помоле, чисел Хартонга и индексов Кольбаха. Параллельные анализы солода (7 сортов ячменя) показали хорошее соответствие указанных показателей степени растворения ячменя с величинами сопротивления раздавливанию зерен, определяемыми склерометром. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 67755.

А. Емельянов

48398. Различное содержание азота в отдельных зернах ячменных колосьев. Клаусхофер, Киццола (Unterschiede im Stickstoff-Gehalt der einzelnen Gerstenkörner in der Ähre. Klaushofer H., Chizzola H.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1957, **11**, № 11—12, 108—113 (нем.)

Анализом содержания N в цельных зернах 9 ячменных колосьев и статистич. обработкой данных установлено, что в отдельных колосьях колебания в содержании N в зернах достигают 10—50%, а для всех колосьев до 55%. Чем больше размер зерна, тем выше содержание N, однако между весом зерен и содержанием N нет определенной математич. зависимости. В 7 из 9 колосьев зерна у основания оказались беднее N, чем зерна верхней части колоса.

А. Емельянов

48399. Современные исследования в области соложения и пивоварения. Исебарт (Recherches modernes dans le domaine de la malterie et de la brasserie. Isebaert L.), Brass. et malter. Belg., 1957, **7**, № 1, 6—12 (франц.)

Дается подробный анализ влияния хмеля, ячменя, дрожжей и воды на образование горечи пива. Кроме того, рассмотрены вопросы замачивания ячменя в процессе соложения.

А. Емельянов

48400. Высокопроизводительная сушилка с естественной тягой. Льготский (Vysokovýkonný, hvozd s přirozeným tahem. Lhotsky Alois), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 3, 49—51 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Описана новая 2-ярусная сушилка для солода с естественной тягой, конструкции М. Ружички. В сушилке применена комбинированная сушка дымовыми газами и паром низкого давления. Применяемая до сих пор топка заменена ящичным котлом системы Ройчка, а калориферы — пластинчатыми воздухонагревателями с большой поверхностью, оказывающей миним. сопротивление проходящему воздуху. Тепло, поглощенное водой, используется для нагревания воздуха для сушки и воздуха, поступающего под колосники. Производительность сушилки составляет 180 кг

готового солода на 1 $м^2$ решетки за 24 часа. Расход тепла 1000 *ккал* на 1 *кг* солода. У. Андрес

48401. **Горечь пива.** **Оуэйдс** (The bittering qualities of beer. Owades Joseph L.), Amer. Brewer, 1957, 90, № 12, Part 1, 43—44, 64 (англ.)

Рассмотрены в-ва и процессы, обусловливающие вкусовые качества пива. А. Емельянов

48402. **Еще раз о добавках к пиву.** **Фрей** (Nochmals: Zusätze zum Bier in alter und neuer Zeit. Frey Hans), Brauwelt, 1955, **B95**, № 91, 1539 (нем.)

Кроме деглутана в германской пивоваренной пром-сти применяют в качестве адсорбента и стабилизатора бентопур и пурокарбон. Редуктоны, образующиеся при кипячении инвертного сахара в щел. среде, благоприятно действуют на окислительно-восстановительную систему пива. Они, кроме того, делают пиво более темным. Применяют также восстанавливающие соли (напр., $NaHSO_3$ и $Na_2S_2O_3$). См. также РЖХим, 1956, 76635. А. Емельянов

48403. **Значение анализов пива для контроля производства.** **Билек** (Význam analysy piva pro efektivnost. Bílek Václav), Kvasný průmysl, 1957, **3**, № 10, 218—219 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Показано, что ф-лу Баллинга и последующие ее модификации можно применять, учитывая колебания в 0,1 вес.% между величинами крепости начального сусла, установленными аналитически (до задачи дрожжей) и рассчитанными по ф-лам. А. Емельянов

48404. **Об аналитических методах в пивоваренной промышленности.** **Карел** (Příspěvek k pivovarské analytice. Karel Valdimir), Kvasný průmysl, 1957, **3**, № 10, 230—231 (чешск.)

Для контроля произ-ва на пивоваренных з-дах проводят определение содержания пентозанов, фосфатов и окиси кремния в ячмене, сусле и пиве. Для определения пентозанов рекомендуется метод, основанный на красном окрашивании при р-ции фурфурола с уксуснокислым анилином. Для определения фосфатов рекомендуется колориметрич. метод, основанный на образовании фосфорномолибденовой к-ты, дающей желтое окрашивание. Для определения кремневой к-ты предлагается пользоваться методом, основанным на переводе ее в силикомолибденовую, дающую в р-ре желтое окрашивание. В. Грживо

48405. **Санитарно-гигиеническая оценка образцов бутылочного пива.** **Вежховский, Чарновская, Северин** (Badanie i ocena sanitarnohigieniczna piwa butelkowego. Wierzchowski Jozef, Czarnowska Wanda, Severin Maria), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, **8**, № 6, 549—556 (польск.; рез. русск., англ.)

48406. **Рассеяние света белками.** **Ирьон, Шолло** (Diffusion de la lumière par les protéines. Urion E., Chollot B.), Brasserie, 1958, **13**, № 136, 3—7 (франц.)

Обсуждаются основные положения теории рассеяния света и возможности практич. применения соответствующих измерений для изучения белковых в-в, в частности в пивоваренном произ-ве. А. Емельянов

48407. **Расчет крепости начального сусла по готовому пиву при применении дрожжей верхового и низового брожения с учетом потерь спирта и воды на испарение.** **Шильд, Шнейдер** (Über die Berechnung der Stammwürze von unter- und obergärigen Bieren unter Berücksichtigung der Alkohol- und Wasserverdunstung während der Hauptgärung. Schild Ernst, Schneider Georg), Brauwissenschaft, 1957, **10**, № 12, 298—311 (нем.; рез. англ.)

На основании опытов в лабораторном и заводском масштабах предложено пользоваться старой ф-лой Баллинга для определения крепости начального сусла по готовому пиву низового брожения. Для пива верхового брожения предлагается уточненная ф-ла: $p = [(2{,}1457A + Ew)100] : [1{,}1457A + 100]$, где p — начальная крепость сусла в %, A — содержание спирта в вес.%, Ew — действительный экстракт в %. П. Буковский

48408. **Азотистые вещества материалов пивоваренного производства. X. Использование пуринов и аминокислот сусла различными дрожжами.** **Гаррис, Парсонс** (Nitrogenous constituents of brewing materials. X. Utilization of the purines and amino acids of wort by various yeasts. Harris G., Parsons R.), J. Inst. Brew., 1957, **64**, № 1, 33—38 (англ.)

По отношению к усвоению пуринов и аминокислот при брожении сусла испытанные дрожжи (Д) делятся на 4 группы: 1) пивные Д, ассимилирующие $> 75\%$ пуринов [гуанина и особенно аденина (I)] сусла; 2) другие виды *Saccharomyces*, а также *Torulopsis colliculosa*, усвояющие $\sim 60\%$ I; 3) некоторые виды Д, использующие только $^1/_3$ I, и 4) пленкообразующие Д, которые образуют межклеточный I, ассимилируя преимущественно гуанин. В отношении дрожжей к азоту аминокислот имеется параллелизм с их усвоением I, за исключением *Pichia membranaefaciens* и *Hansenula subpelliculosa*, обладающих высокой протеолитич. активностью к белкам сусла. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 73170. А. Емельянов

48409. **Металлические мути в пиве. Состав мутей, образующихся под действием олова.** **Лебретон, Ганьер, Мишель** (Metal hazes in beer. The constituents of tin-induced hazes. Lebreton P. A., Gagnaire B. J., Michel G. F.), Wallerstein Labs Communs, 1957, **20**, № 70, 233—253 (англ.; рез. франц., исп., нем.)

Исследованием помутнения пива, вызываемого металлами, установлено, что кол-во мути возрастает с увеличением добавляемого Sn^{2+}; состав в-в, образующих муть, мало изменяется. Примерно половина подобных мутей состоит из белковой фракции, содержащей много S, полностью или частично близкой к полипептидам, продуктам разложения глобулинов ячменя. Кроме обычных аминокислот, в ней найдены γ-аминомасляная к-та и оксилизин. Небелковая фракция мути содержит Sn, лейкоантоцианидин (из хмеля), полисахариды, воски и сильно связанную воду. Незначительные кол-ва Sn свидетельствуют о чувствительности пива к этому металлу. Авторы полагают, что комплексы полипептидов глобулиновой фракции и подобного лейкоантоцианидину таннина являются основной причиной различных помутнений пива, в частности вследствие адсорбции ионов Sn. А. Емельянов

48410. **Предварительные данные о составе образцов австралийского бутылочного пива. I. Химический анализ, содержание витаминов и калорийность.** **Боттомли, Линколн.** **II. Содержание общего азота и свободных аминокислот.** **Боттомли, Пауэлл** (Preliminary observations on the composition of some australian bottled beers. I. Proximate analysis, vitamin content and calorific value. Bottomley R. A., Lincoln G. J. II. Total nitrogen and free amino acid content. Bottomley R. A., Powell A. D. G.), J. Inst. Brew., 1958, **64**, № 1, 50—53; 53—56 (англ.)

I. Анализ образцов 7 различных видов бутылочного пива, вырабатываемого в Австралии, дал следующие средние результаты: уд. в. 1,008 при 20/20°, содержание спирта 4,67 об.%, сухих в-в 3,88%, редуцирующих сахаров (в пересчете на мальтозу) 1,76%, Р 19,6 *мг* в 100 *мл*, калорийность 1 *л* 390 *кал*; в 1 *л* содержится витаминов (в *мг*): тиамина 0,026, рибофлавина 0,23, ниацина 10. *II.* Среднее содержание общего азота

и азота α-аминокислот 7 различных образцов австралийского бутылочного пива равно соответственно: 46,3 *мг* и 6,9 *мг* в 100 *мл.* Колич. разделение свободных аминокислот 3 образцов пива проведено методом ионообменной хроматографии. Преобладающей к-той найден пролин, установлены также заметные кол-ва γ-аминомасляной к-ты, глицина (α-аланина, тирозина), фенилаланина, лизина, гистидина и триптофана. Глутаминовая к-та, валин, лейцин и изолейцин присутствовали постоянно; β-аланин, метионин и аргинин — редко. Серин, аспаргиновая к-та, треонин и аспаргин встречались иногда в очень малых кол-вах; оксипролин — не обнаружен. А. Емельянов

48411. **Применение пневматического транспортирования зерна на пивоваренных заводах.—** (Pneumatic conveying of grain modernizes brewery operation.—), Automation, 1957, **4**, № 11, 73—75 (англ.)

Краткое описание установки для пневматич. транспортирования кукурузной крупы и солода с автоматич. управлением. Приведены фотоснимки. А. Е.

48412. **Хроматографическое и микробиологическое определение аминокислот различных уксусов. Буржуа** (Determination chromatographique et microbiologique des acides amines de differents vinaigres. Bourgeois J.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, **48**, № 4, 217—223 (франц.; рез. нем., англ.)

Производили определения аминокислот: качественно — методом хроматографии на бумаге и количественно — микробиологич. методом в уксусах различного происхождения. Спирт. уксус наиболее беден аминокислотами. Винный уксус и уксус из молочной сыворотки мало различаются по аминокислотному составу как количественно, так и качественно. Все уксусы, полученные брожением, содержат аминокислоты, в отличие от синтетич. уксуса, что может служить для их дифференциации. Присутствие аминокислот сдвигает pH уксуса и делает его более усвояемым. Г. Валуйко

48413. **Опыт приготовления полусладких вин в Узбекистане. Кондо Г. Ф., Преображенский А. А.,** Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 2, 11—13

Испытаны различные технологич. схемы приготовления полусладких вин из винограда Узбекистана. При испытании схемы Главвино (купажной) лучшим признан образец, составленный из сухого вина и сусла, обработанного горчичным порошком (0,4 *г/л*), в сравнении с образцом, обработанным 500—600 *мг/л* SO_2 и пастеризацией. Вина, приготовленные с частичным сбраживанием на мезге, полнее и ароматичнее, чем без настоя. При испытании приемов Розенштиля и Ферре лучшие результаты получены при нагреве целыми гроздьями. Рационален нагрев мезги, степень его определяется особенностями сорта. Положительные результаты дает ступенчатый нагрев вин с дрожжевыми осадками и без них. Для получения вина типа сотернских испытан камерный способ выращивания грибка Ботритис цинереа (содержащего антибиотик ботрицид) на неполностью отжатой выжимке. Вина, приготовленные с применением 30% мезги с грибком, имели повышенные вкусовые качества. Наиболее перспективной признана стабилизация одновременным внесением в вино SO_2 и горчичного порошка. Из фильтров наиболее эффективны обеспложивающие и мембранные пластины. Г. Н.

48414. **Вина Пьемонта. Гарроне** (I vini piemontesi. Garrone Ercole), Enotecnica, 1957, **8**, № 11, 2—3; Riv. viticolt, e enol., 1957, **10**, № 9, 303—316 (итал.)

48415. **Высококачественные вина РНР и других стран. Басамак, Пержу** (Cîteva tipuri valoroase de vin din podgoriile țării și din străinătate. Basamac Coman, Perju Constantin), Grădina, via și livada, 1957, 6, № 8, 61—64 (рум.)

В результате проведенной оценки качества вин лучшими признаны вина РНР: белые сухие Крымпошие, Траминерул, Совиньон (Дрэгэшаны, Тырнава), полусухие Пино блан и Пино гри (Тырнава), столовое красное Бордо (Сымбурешти), шампанское «Заря» (Бухарест). Из вин других стран лучшими оказались вино Мавродафне из Греции и Вермут-Кора из Италии. А. Марин

48416. **Предварительные результаты получения вин типа Херес в Дагестане. Абрамов Ш. А.,** Бюл. научно-техн. информ. Дагестанск. н.-и. ин-та с. х., 1957, № 1, 69—71

Изучена пригодность для произ-ва вин типа Херес из винограда Дербентского р-на следующих сортов: Нарма, Ркацители, Алиготе, Рислинг, Семильон. Подготовку к хересованию проводили по схеме М. А. Герасимова и Н. Ф. Саенко. Пленкование проводили расами хересных дрожжей: 96К, 20—96С, 20С, 53. Наиболее пригодны для хересования сорта: Нарма, Ркацители, Семильон. Для виноматериала Нарма наиболее приемлема раса 20—96С, для Ркацители 20—96С и 96К. Г. Н.

48417. **Сорта винограда для приготовления коньяков в РНР. Чокан, Руснак** (Podgorile și soiurile de vin cele mai indicate pentru fabricarea coniacurilor în țara noastra. Giocan C., Rusnac D.), Grădina, via și livada, 1957, 6, № 10, 23—27 (рум.)

Для получения высококачественных коньяков наиболее пригодны сорта винограда: Клеретт, Плэвая, Галбена, Крымпошия, Гордан, Брагина, Бэшиката, Йордована, Мажарка, Штейншиллер, Кряца-де-Банат, Самовянка, Селексьон-Карьер, Соломбар, Сильванер, Рислинг, Фетяскэ и Арамон из виноградников р-нов Панчу, Одобешть, Никорешть, Дрэгэшань, Сегарча, Банат и Хунедоара. А. Марин

48418. **Рекордное содержание сахара в вине из Мурфатлара. Водарич** (Record de zahăr la soiurile de vin din podgoria Murfatlar. Vodarici C.), Grădina, via și livada, 1957, 6, № 8, 26—29 (рум.)

Описаны климатич. условия р-на Мурфатлар, создавшие в 1956 г. оптимальные условия для развития и созревания винограда и получения из него высококачеств. сортов вина. Виноградный сок сортов винограда Пино гри и Шардонне содержал наибольшее кол-во сахара за последние 25 лет, соответственно 400 *г* и 384 *г/л* при среднем урожае 3803 *кг/га.* А. Марин

48419. **Роль энологии. Назель** (Du rôle de l'oenologue. Nazelle M. B. de), Rev. vinicole, 1957, 8, № 74, 37—40 (франц.)

Освещена работа винодельческой научно-исследовательской лаборатории Шевалье-Аппер и задачи, стоящие перед ней. Г. Валуйко

48420. **Исправление больных вин радиоактивным кобальтом. Беридзе Г. И., Курдгелашвили М. В.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 4—7

Изучены изменения вин с мышиным привкусом, прогорклых и с уксусным скисанием при облучении в бутылках дозами 100 000 — 1 000 000 ф. э. р. (Co^{60}). Под влиянием облучения в больных винах снижается содержание спирта; окисление, происходящее при облучении, уменьшает особенности запаха и вкуса, вызванные уксусным скислением, и мышиный привкус. С повышением дозы γ-лучей снижается содержание летучих к-т. При дозах опыта происходит нарушение внутриклеточной структуры микроорганизмов и деформация их оболочек, значительная часть клеток подвергается лишь небольшому разбуханию

и денатурации. Облучение резко изменяет органолептич. свойства больных вин. Изменение физ. и вкусовых свойств больных вин прямо коррелирует с дозой облучения. Г. Новоселова

48421. **Перекисное число различных типов вин.** Кульневич В. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1957, вып. 9, 227—239.

Модифицирован метод (Тр. Краснодарского ин-та пищевой пром-сти, 1949, вып. 6) определения кислородного и перекисного чисел (ПЧ) вина путем уточнения определения и вычисления содержания кислорода в вине. Установлено, что, в зависимости от приемов обработки виноматериала в процессе выдержки, типы вин характеризуются определенным содержанием перекисных соединений. Образование перекисей сильно ускоряется при повышении т-ры. Белые столовые и десертные сладкие вина (Педро-Хименес) имеют низкие ПЧ (0,1—0,4 *мг/л*), крепкие десертные вина (типа портвейна) имеют ПЧ 1,0—14 *мг/л*, повышающиеся при длительной бочковой выдержке до 1,5—2,0 *мг/л*. Окисленные крепкие десертные вина (Мадера, Херес) имеют высокое, сильно варьирующее ПЧ (от 1,3 до 4 *мг/л*). ПЧ необходимо определять после полной аэрации и выдержки вина в открытом сосуде в течение 16—18 час. Г. Новоселова

48422. **Опыт увяливания винограда в сушильной камере при изготовлении десертных вин.** Охременко Н. С., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 2, 14—20

Установлено, что увяливание в сушильной камере положительно влияет на вкус вина, но снижает сортовой аромат, особенно у мускатов. Увяливание дает виноматериалы, наиболее пригодные для вин типа токайского и кагора и используемые в качестве купажных (в кол-ве 25—30%), для повышения сахаристости, экстрактивности, маслянистости у крепких и десертных вин. Остальное вино, идущее в купаж, готовится из винограда, собранного одновременно с увяленным. Виноград для увяливания собирают при 20—23% сахара. Из резюме автора

48423. **Результаты экспериментов с холодолюбивыми дрожжами.** Гулач (Výsledky pokusů s chladnomilnými kvasinkami. Hulač Vojtěch), Vinařství, 1955, 48, № 1, 10—11 (чешск.)

Опыт использования винных дрожжей рас «Fendant» и «Herrliberg» при 8—10° на винодельческих з-дах Чехословакии показал преимущества их применения. Э. Тукачинская

48424. **Охлаждение сусла при брожении.** Валуйко Г. Г., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 41—42

Испытана пригодность трех типов теплообменников для з-дов первичного виноделия. Из них «Альфа-Лаваль» совершенно непригоден для охлаждения сусла. Трубчатый пастеризатор дает возможность охлаждать бродящее сусло и сусло, направляемое на отстой, однако непригоден ввиду медленного охлаждения, малой эффективности, большого расхода холода и обогащения вина железом. Наиболее удобен и экономичен пластинчатый теплообменник ВОБ, выпускаемый Болшевским машиностроительным з-дом (для охлаждения пивного сусла). Части его, соприкасающиеся с вином, изготовлены из нержавеющей стали; он экономичен, прост в обращении, легко разбирается и собирается. Г. Н.

48425. **Действие бензилмонобромацетата или неоцитина В на микрофлору вин.** Заллер (Die Wirkung von Benzylmonobromacetat bzw. Neocytin B auf Weinmikroben. Saller Walter), Mitt. Klosterneuburg, 1958, A8, № 1, 35—47 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Установлены конц-ии бензилмонобромацетата и неоцитина В, эффективные для микроорганизмов вина. Из резюме автора

48426. **Предварительные опыты по применению активаторов из плесеней в брожении вин.** Минарик (Prvé skúsenosti s používaním plesňových aktivátorov pri kvasení. Manárik Erich), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 11, 251—253 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Препараты активаторов, полученных из *Aspergillus niger*, *Penicillium notatum* и *Botrytis cinerea*, ускоряют сбраживание сахаров, особенно в первой фазе брожения, что важно для высокосахаристых сусел. Влияния на вкус и букет вин не обнаружено. А. Емельянов

48427. **Опыт приготовления виноматериала для муската игристого в производственных условиях.** Чистякова Н. П., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 48—49

Описан опыт применения в произ-ве разработанной в ин-те «Магарач» технологии приготовления муската игристого купажным способом (Труды ин-та «Магарач», 1947, 1). Несмотря на сравнительно низкую спиртуозность, сусло было пригодно для длительного хранения. Спиртованное сусло после осветления содержало: сахара 17,0—17,8%, титруемых к-т 6,4—6,7 *г/л*, спирта 8,7—10,5 об.%, свободной SO_2 107—219 *мг/л*. Полученные виноматериалы будут скупажированы с легким сухим вином типа обычного шампанского виноматериала с миним. содержанием SO_2 и с умеренной свежестью. При этом спиртуозность должна быть $\leqslant$ 10—10,5 об.%, а сахаристость $\leqslant$ 10—12% (во избежание затруднения сбраживания в акратофоре). Г. Новоселова

48428. **Об ускоренном созревании вина, ликера и шампанского.** Чапидзе Э. Э., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 4, 13—14

При 10—11° процессы формирования и созревания вина идут очень медленно. Необходимо разработать режим, повышающий активность ферментативных процессов. Г. Н.

48429. **Ускоренный способ получения автолизатных шампанских виноматериалов.** Нилов В. И., Преображенский А. А., Кондо Г. Ф., Датунашвили Е. Н., Шмойлова О. С., Алехина В. Г., Каменев А. Г., Бюл. научно-техн. информ. Всес. н.-и. ин-т виноделия и виноградарства, 1957, № 1, 30—34

Показана возможность ускоренного получения автолизатных виноматериалов в условиях Средней Азии. Г. Н.

48430. **Украинский херес.** Рыбкина Е., Сб. научн. тр. Закарпатск. обл. гос. с.-х. опытн. ст., 1950—1955 (1957), 1, 87—98

Уточнена технология изготовления виноматериалов для хереса и процесса пленкования. Образцы Закарпатского хереса, изготовленного по уточненной схеме, получили высокую оценку. Г. Н.

48431. **Техника подвальной обработки импортных вин.** Хазе (Die kellertechnische Behandlung von Importweinen. Haase Hans), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 6, 196—197 (нем.)

Описаны обычные приемы, связанные со стерильной фильтрацией сухих и полусладких вин. Пред. сообщение см. РЖХим, 1958, 44844 И. Скурихин

48432. **Применение полиэтилена для закупоривания напитков.** Дюбуа (Sur le bouchage des boissons alimentaires à l'aide du polyéthylène. Dubois P.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 7, 17—19 (франц.)

Изучено действие (37°, 2 месяца) спирта различной конц-ии на полиэтилен (I) и на пробку высшего качества, применяемую для укупорки шампанского.

Из I в спирт переходят нетоксичные парафиновые воска, из пробки — парафины. I сравнительно легко проницаем для O_2. При дегустации вина после 2—3 лет выдержки в бутылках, закупоренных I и пробкой, предпочтение было отдано последним, по-видимому, вследствие экстракции вином ароматич. в-в пробкой; вкус пробки можно сохранить, если колпачок из I снабдить прокладкой из пробки. Имеются соображения, что I способен поглощать ароматич. компоненты вина за счет двойных связей, находящихся на концах макромолекул, поэтому целесообразнее применять для закупорки вина I, обладающий большей длиной цепи и, соответственно, меньшим числом двойных связей. Л. Песин

48433. Гидролиз сахарозы в плодово-ягодных винах. Мартаков А. А., Парамонов Ф. Ф., Виноделие и виноградарство СССР, 1957, № 5, 15—21

Изучены ход гидролиза сахарозы в плодово-ягодных винах Казахстана и влияние на него различных факторов. Вина, содержащие 16 об.% спирта и 15—18% сахара, хранили в августе при 20—25°, в сентябре при 15—20°, а затем при ~15°. Установлено, что в ягодных соках и винах идет односторонний гидролиз сахарозы, скорость которого определяется биокаталитич. активностью сырья. Скорость инверсии сахарозы в обычных условиях т-ры через 10—20 суток замедляется, а через 15—45 становится идентичной скорости инверсии, вызываемой кислотами вина. При pH $< 3{,}11$ наблюдается частичное, а при pH 2,9 — резкое снижение скорости инверсии. В малиновых и черносмородинных винах, выдержанных в течение 6—8 мес., можно определять содержание сахара без инверсии минер. к-тами. Г. Новоселова

48434. Опыт расчета продуктов производства спиртованных плодоягодных соков. Вольфензон И. М., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 6—10

48435. Посторонние мутеобразующие вещества в сладких безалкогольных прохладительных напитках. Бенк (Trübende Fremdstoffe in süßen, alkoholfreien Erfrischungsketränken. Benk E.), Brauwelt, 1957, B97, № 101—102, 2069—2070 (нем.)

Свойственная натуральным плодовым напиткам муть может быть воспроизведена при помощи ряда посторонних в-в, вносимых в напиток для имитации натуральности соков (бромированные масла, смолы, эмульсии). Наличие таких в-в в напитке легко обнаружить хим.-микроскопич. исследованием осадка, получаемого при центрифугировании и фильтрации напитка. При наличии в напитке посторонних мутеобразующих в-в фильтрат мутен, причем муть исчезает при взбалтывании с эфиром. Г. Ошмян

48436. pH как показатель кислотности напитков. Нолинг, О'Брайен (Just how reliable is pH as a guide to food acidity? Noling A. W., O'Brien John H.), Food Engng, 1957, 29, № 2, 88—90, 93 (англ.)

Рассмотрен вопрос о надежности pH в качестве показателя кислотности напитков в зависимости от многих факторов, которые могут вызывать изменение pH или кислотности напитков. Приведены данные о влиянии общей щелочности воды и содержания в ней CO_2 на pH безалкогольных напитков. Отмечено существенное влияние на pH добавления в напитки тростникового сахара или патоки. Удаление газа из газированных напитков искажает pH. Добавление к-т, красящих и ароматич. в-в также существенно влияет на pH напитков. Общая кислотность и плотность быстро возрастают с увеличением кол-ва добавленного плодового сока, но, благодаря буферному действию сока, pH изменяется медленно. Приведены данные о влиянии на pH буферных систем, бензоата натрия и заменителей сахара. Отмечается, что величина pH (в сравнении с общей кислотностью) может указывать на присутствие соков, буферных р-ров, бензоата, к-т (не лимонной), понижение качества напитка. В. Грживо

48437. Действие газированных углекислотой напитков на бактерии. Игон, Грин (Effect of carbonated beverages on bacteria. Eagon R. G., Green C. R.), Food Res., 1957, 22, № 6, 687—688 (англ.)

Изучено поведение *Escherichia coli*, *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* и *Salmonella enteritidis*, введенных в безалкогольные напитки двух видов с содержанием 3,5 объема CO_2 и pH 2,5—2,8 (один подкислен фосфорной, другой — лимонной к-той). Показано, что в обоих случаях через 16 час. достигается стерильность напитков, причем присутствие CO_2 незначительно повышает бактерицидное действие к-т. А. Емельянов

48438 К. Основное направление в культивировании дрожжей, биологический производственный контроль в пивоварении, оценка дезинфицирующих средств. Вейнфуртнер (Richtlinien für Hefereizucht, biologische Brauerei-Betriebskontrolle, Desinfektionsmittelprüfung. Weinfurtner Franz. Nürnberg, Carl., 1957, VIII, 168 S., ill., 14.50 DM), (нем.)

48439 С. Спирт. Технический спирт-сырец (Spirytus. Spirytus surowy przemysłowy). Польск. стандарт PN-56, A-79523, 1957 (польск.)

48440 П. Производство закваски для бродильного производства из рисовых отрубей. Тотидзава, Миура. Японск. пат. 2889, 17.04.56

Отруби помещают во вращающийся аппарат, обеспеченный вентиляцией, сушат при 130° в течение 1 часа, стерилизуют, смачивают густой питательной средой, приготовленной из воды, рисовых отрубей, пшеничной муки, нитрата аммония, древесной золы, крахмала и декстрина. Вносят культуру грибов, помещают в аппарат, вращают его, пропуская воздух и поддерживая т-ру и влажность, необходимую для роста грибов, охлаждают массу и приостанавливают рост грибов. Полученный весьма эффективный грибной препарат применяют для осахаривания в промышленных масштабах. Пример. Рисовые отруби сушат в течение 1 часа, стерилизуют при 130° во вращающемся аппарате с вентиляцией, охлаждают до 100° и обрызгивают питательной средой (4,5 *кг* рисовых отрубей и 20 *кг* пшеничной муки разводят в воде, нагревают, вводят 0,3 *кг* нитрата аммония, 0,2 *кг* древесной золы, 30 *кг* крахмала, 45 *кг* декстрина, нагревают и стерилизуют). После введения питательной среды массу перемешивают, вентилируют камеру, охлаждают массу до 30°, удаляют выделившийся CO_2. Через 38—40 час. т-ру понижают до 18°. А. Фрадкин

48441 П. Использование отходов производства крахмала, как сырья для производства спирта-сырца. Суминоэ [Фудундзу дзёдзо когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1836, 19.03.55

Высушенные на солнце отходы произ-ва крахмала смешивают с 0,3—1% HCl или H_2SO_4, перемешивают в 30-кратном кол-ве воды, оставляют при 20° на 7 суток или при 150—170° на 30 мин. При этом крахмал освобождается и осахаривается. Пример. 100 *г* высушенных на солнце отходов смешивают с конц. HCl (1 : 30), размешивают и оставляют на 5 суток. Добавляют 300 $см^3$ 1,5%-ной H_2SO_4, нагревают 30 мин. при 2 *атм*, нейтрализуют известью и получают смесь, содержащую 22% сахаров. Добавляют дрожжей и после сбраживания от массы, содержащей 10% спирта, отгоняют 70 $см^3$ спирта (47°). В. Гужавин

48442 П. Получение искусственного сакэ с добавлением ароматических веществ. Сюдзуй Марэюки, Хиротани Сецудзо, Сакамото Мацаейоси, Акагути Киньитиро, Иида Сигецугу [Кабуси кайся кагаку кенкюсе]. Японск. пат. 4438, 28.06.55

Патентуется способ произ-ва стойкого при хранении искусств. сакэ, не уступающего по качеству натуральному напитку. Готовят затор из обезжиренных, промытых метанолом и высушенных порошкообразных соевых бобов и рисовой закваски, осахаривают, сбраживают дрожжами до 5—20%-ного содержания спирта и смешивают со спирт. р-ром ароматич. в-в или чистым искусств. сакэ. Предусмотрено добавление в бражку на разных стадиях брожения кислого фосфата аммония, кислого фосфата K, кислого фосфата Ca, $MgSO_4$, NaCl, молочной к-ты и просяного желе в различных кол-вах. После 3—5 суток брожения в бражку вводят водн. р-р глюкозы, просяного желе и молочной к-ты, разб. спирт, янтарную к-ту, глутамиат Na и сукцинат Na. А. Фрадкин

48443 П. Регенерация калия в процессе метанового брожения мелассы. Оно, Хидзо, Цукамото [Когё Гидзюцуинтё]. Японск. пат. 7065, 3.10.55

При сбраживании с помощью метановых бактерий отходов бродильного произ-ва при 20—40° происходит разложение, выделяется большое кол-во газа (метана 65—75%, CO_2 30—35%, калорийность 7000 *кал/м³*). Одновременно расщепляются содержащиеся в отходах сахара, белки, органич. к-ты и образуются карбонаты. Массу фильтруют, концентрируют и извлекают K_2CO_3. Пример. В чан для метанового брожения вместимостью 5 *л* ежедневно вводят по 500 *см³* отходов произ-ва спирта из мелассы. При 30° выделяется газ (10 *л* ежедневно). Концентрируют 500 *см³* жидкости, карбонизируют, обрабатывают теплой водой и выделяют главным образом K_2CO_3. В. Гужавин

48444 П. Способ производства глицерина из мелассы путем брожения. Петрован (Procédé pour l'obtention du glycérol de fermentation á partir des mélasses. Petrovanu, (nee' Petrovanu) Éléonore). Франц. пат. 1128155, 3.01.57

Патентуется способ, характеризующийся применением инфузорной земли (как катализатора), а также молочной к-ты, плазмолиза и дрожжей в состоянии биологич. омертвления. Состав среды: $(NH_4)_2HPO_4$ 1,5 *г*, K_2HPO_4 5 *г*, $MgCl_2$ 0,1 *г*, инфузорной земли 0,5 *г*, сахара мелассы 150 *г*, воды 1000 *г*, pH 7,4—7,5 (буферный р-р; K_2CO_3 10 *г*, K_2HPO_4 5 *г* и дистил. воды 100 *мл*). Кол-во дрожжей должно составлять 50% от веса сахара в мелассе. Отцентрифугированные дрожжи предварительно плазмолизируют в р-ре молочной к-ты с pH 3,5, добавляемом в 4-кратном кол-ве, по объему на единицу веса. После 30-мин. перемешивания промывают дрожжи стерилизованной водой. Оптимальная т-ра глицеринового брожения 30°. Бродящую среду перемешивают в течение 6 час., добавляя требуемое количество буферного р-ра для поддержания pH 7,4. После прекращения перемешивания брожение продолжают еще 12—16 час. После центрифугирования жидкость фильтруют через колонку с песком и извлекают из нее глицерин. Г. Таращанский

48445 П. Производство глицерина. Франкел, Голдхейм (Glycerol manufacture. Frankel Edward M., Goldheim Samuel L.). Пат. США 2772207, 27.11.56

Водный р-р сахара сбраживают дрожжами в присутствии сульфита (или бисульфита) Na, центрифугированием отделяют дрожжевые клетки и р-р упаривают наполовину при атмосферном давлении (pH 9) для удаления спирта и ацетальдегида, образовавшихся в процессе брожения. Р-р, содержащий глицерин (I) и сульфит (или бисульфит) Na, пропускают через слой смолы, удерживающей I. Предусмотрено применение смолы дауэкс 50-х8 типа сульфированного полистирола, имеющего ~8% поперечных связей с дивинилбензолом. Пример. В стеклянную колонку диам. 46,5 *мм* помещают 310 *мл* смолы дауэкс 50-х8 слоем 175 *мм*, промывают ее 1 *л* 10%-ного р-ра NaCl, 6 *л* водопроводной воды и 1 *л* деионизованной воды до прекращения р-ции выходящего р-ра на Cl^- с $AgNO_3$. Затем через колонку пропускают со скоростью 10 *мл/мин* 50 *г* сырого I, полученного брожением и смешанного с 50 *г* воды, вымывают I деионизованной водой и из выходящего потока отбирают 13 фракций по 40—45 *мл* каждая (последняя фракция 100 *мл*). Из первых 6 фракций (всего 255 *мл*) после упаривания под вакуумом (635 *мм*) получено 39 *г* остатка, содержавшего 23,8 *г* I и 3,8 *г* золы. Из остальных 7 фракций (всего 341 *мл*) после выпаривания получен 71 *г* остатка, содержавшего 16,9 *г* I и 0,6 *г* золы. Следовательно, из исходного р-ра получены 2 укрупненные фракции. В 1-й фракции отношение кол-ва I к кол-ву золы составило 6,3 : 1, т. е. уменьшилось по сравнению с исходным р-ром, а во 2-й фракции это отношение составило 28,2 : 1, т. е. значительно увеличилось по сравнению с исходным р-ром. В производственных условиях 1-я фракция, содержащая часть I, бóльшую часть золы и часть несброженного сахарного р-ра, может быть вновь направлена в производственный цикл вместе со свежим р-ром сахара, а 2-я фракция может быть направлена на упаривание глицериновой воды для получения конц. I высокой степени чистоты. Г. Фрид

48446 П. Способ получения глицерина из отходов бродильного производства. Поляк (Sposób otrzymywania gliceryny z cieczy pofermentacyjnych. Polak Feliks) [Uniwersytet Jagielloński]. Польск. пат. 39506, 18.01.57

Продукты, содержащие сахар, подвергают спиртовому брожению лучше в присутствии добавок, повышающих выход глицерина (I), напр. сульфита Na. После брожения отгоняют спирт и альдегиды, сульфит переводят в NaCl действием $CaCl_2$ или в сульфат. Образовавшиеся соли при последующем концентрировании выкристаллизовываются. Жидкость концентрируют в выпарных аппаратах до влажности ~15%, после чего обрабатывают изобутиловым спиртом (II) в течение 1—2 час. при 50—60° в сосуде с мешалкой. Верхний слой представляет собой р-р I в II. Нижний слой подвергают повторной экстракции до тех пор, пока практически весь I не перейдет в II. Полученный экстракт I пропускают через колонну, заполненную кремнеземом, который адсорбирует I, пропуская II. При появлении следов I в жидкости, проходящей через колонну, ее промывают бензолом, который удаляет II, но оставляет адсорбированный I. После удаления II из колонны последнюю промывают водой, для удаления глицерина. Водн. р-р глицерина подвергают упариванию, а затем дистилляции. М. Рейбах

48447 П. Производство лимонной кислоты путем брожения. Мартин (Production of citric acid by submerged fermentation. Martin Stanley M.) [National Research Council]. Пат. США 2739923, 27.03.56

Патентуется способ произ-ва лимонной к-ты глубинным сбраживанием водн. р-ра свекловичной патоки. Патоку разбавляют до 8—20% сахара и с помощью 50%-ной HCl pH р-ра доводят до 5—8. Затем в р-р вводится $K_4Fe(CN)_6$ из расчета 0,26—0,87 *г/л*, смесь стерилизуют 25 мин. при 80°, охлаждают до ~ 20°, вносят чистую культуру *Aspergillus niger* и после инкубации в течение 18—30 час. при 20—35°, при аэрации конц-ия спор в засевной бражке достигает

6—10·10⁸ на каждые 300 *мл* р-ра. Для предупреждения пенообразования прибавляют свиной лярд. Параллельно приготовляют также основную бражку того же состава, но с pH 6—9, в которую вводят часть засевной бражки. Брожение ведут в тех же условиях в течение ~46 час. Выход лимонной к-ты ⩽ 72% от содержания сахара. М. Серебряков

См. также: Спиртовое брожение, вызываемое пекарскими дрожжами 17876Бх. Осмофильные дрожжи 17890. Действие синтетич. красителей на обмен в-в и пекарских дрожжей 17909. Химия составных частей хмеля 46978. Очистка сточных вод дрожжевых и пивоваренных з-дов 47240

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

48448. **Химия и техника в пищевой промышленности за последние пятьдесят лет. Кинг** (The chemist and engineer in fifty years of food processing. 50 anniversary feature. King C. G.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, A89—A93 (англ.)

Обзор последних достижений в области химии, технологии и усовершенствования оборудования в пищевой пром-сти: изучение роли витаминов, минер. в-в и микроэлементов; внедрение предварительной расфасовки продуктов и усовершенствование методов упаковки; рост произ-ва замороженных продуктов, витаминизирования продуктов широкого потребления (мука, хлеб); увеличение источников белковых продуктов. Т. Сабурова

48449. **Хранение и переработка пищевых продуктов. Кнорр** (Gefahr und Schutz für unsere Lebensmittel. Knorr F.), RLGA Rundschau, 1957, № 6, 186—190 (нем.)

Рассмотрены значение различных способов обработки пищевых продуктов и влияние ее на пищевую ценность и усвояемость. Отмечено возможное снижение пищевой ценности вследствие разрушения витаминов и потерь минер. в-в и указаны пути защиты пищевой ценности продуктов при различных способах их переработки. Обсужден вопрос о применении радиоактивного облучения пищевых продуктов и способов хим. консервирования. В. Грживо

48450. **Витаминная ценность продуктов, обогащенных витамином С. Ярусова Н. С.** В сб.: Витаминизация пищ. продуктов. М., Пищепромиздат, 1956, 30—39

Приведены результаты определения содержания аскорбиновой к-ты в витаминизированных кондитерских и хлебных изделиях, концентратах и консервах готовых блюд, рыбных и мясных консервах, чае, безалкогольных напитках и молочных продуктах. Г. Н.

48451. **Консервирование пищевых продуктов ионизирующим облучением (предварительный отчет). Влияние гамма-лучей на *Tribolium confusum*, прорастание пшеницы и содержание витамина B_1 в пшеничной муке. Сироиси, Хаякава, Ватанабэ, Фукамати, Сакураи** (Shiroisi Masahide, Hayakawa Akira, Watanabe Yoshiko, Fukamachi Chiharu, Sakurai Yosito), Эйё то сёкурё, J. Japan. Soc. Food and Nutrition, 1956, 8, № 6, 10—15 (японск.)

При облучении γ-лучами яйца и личинки малого хрущака (*Tribolium confusum*) погибают после 14 дней, миним. доза облучения 10.000 фэр. Облучение не влияет на первую стадию прорастания пшеницы, но в дальнейшем задерживает развитие ростка. При облучении 20 000—25 000 фэр. кол-во витамина B_1 в пшеничной муке незначительно уменьшается. Чан Сан Ин

48452. **К вопросу о гигиеническом значении изменений пищевых продуктов и воды, вызванных ионизирующими излучениями. Матузов Н. И.,** Воен.-мед. ж., 1956, № 1, 49—53

Обзор. А. К.

48453. **Приспособление (адаптация) микроорганизмов к низким температурам. Чистяков Ф. М., Носкова Г. Л.,** Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 68—73

48454. **Рефрактометрический метод определения содержания сахара в сухих смесях для детского питания и в концентратах для изготовления кексов и печенья. Алякринская Н. А.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 39—41

Разработан ускоренный метод определения конц-ии р-ров, заключающийся в определении коэф. рефракции водн. р-ров и вычислении содержания сахара по ф-ле $x = (a - б)\ 10\,000 \cdot K$, где a — коэф. преломления р-ра, $б$ — коэф. преломления дистил. воды при т-ре определения, K — коэф. пересчета на процентное содержание сахара в исследуемом продукте $K = x : [(a - б)\ 10\,000]$, где x — кол-во сахара в процентах, a — коэф. преломления испытуемого р-ра, $б$ — коэф. преломления воды. Г. Н.

48455. **Метод проверки герметичности прибора для ускоренного определения белков в готовых блюдах и рационах. Мур М. Г.,** Вопр. питания, 1958, 17, № 1, 101—102

Разработан метод определения герметичности прибора при ускоренном определении белков методом Бабина В. А. и Мусерского Н. Н. (РЖХимБх, 1955, 17789). Г. Н.

48456. **Определение олова в пищевых продуктах при помощи кверцетина. Малькус** (Oznaczanie cyny w żywności za pomocą kwercetyny. Malkus Zdenek), Roczn. Państw. zakł. hig., 1957, 8, № 1, 43—50 (польск.; рез. русск., англ.)

Предложен и экспериментально проверен фотометрич. метод определения олова в пищевых продуктах с применением кверцетина. Установлена прочность окраски комплексного соединения олова во времени. Присутствие фосфатов в кол-ве ⩽0,1% (в пересчете на P) не мешает определению олова. Метод достаточно чувствителен; для определения олова требуется навеска в 2 *г*. Метод рекомендован для серийных анализов. Из резюме автора

48457. **Новый метод определения дульцина в пищевых продуктах. Буччи, Амормино** (Nuovo procedimento di ricerca della dulcina nei prodotti alimentari. Bucci Felice, Amormino Vito), Ann. chimica, 1957, 47, № 7-8, 770—784 (итал.)

См. также РЖХим, 1958, 9605.

48458. **Оценка вкусовых качеств продуктов как вспомогательное средство при их исследовании. Еллинек** (Geschmacksprüfungen als Hilfsmittel in der Forschung. Jellinek Gisela), Gordian, 1958, 57, № 1371, 28—33; № 1372, 28—32 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 53235.

48459. **Новые стандарты на витаминизированные продукты в Швейцарии. Шнайдер** (The new Swiss vitamin enrichment standards for foodstuffs. Schnyder W.), Food, 1958, 27, № 317, 46—48 (англ.)

Согласно пищевому законодательству, витаминизированные продукты выпускают в Швейцарии двух типов. 1. «Продукт, богатый витаминами» (порция продукта содержит суточную норму витаминов). 2. «Продукт, содержащий витамины» (порция продукта содержит ⅓ суточной нормы витаминов). С учетом

последующих потерь при хранении в продукт добавляют тройное кол-во витаминов. В Швейцарии витаминизируют продукты широкого потребления (маргарин, мука, хлеб) и диэтич. продукты спец. назначения, напр. продукты для детского питания. Содержание витаминов в продуктах периодически проверяет Швейцарский витаминный ин-т. Т. Сабурова

48460. **Ртуть в продуктах питания.** **Судзуки,** Сидзэн, 1957, 12, № 9, 38—39 (японск.)

Обзорная статья. Рассмотрены пути попадания Hg в пищевые продукты, содержание Hg в них и методы определения. Чан Сан Иль

48461. **Способность ионов тяжелых металлов образовывать перекиси и влияние комплексообразования.** Люк (Die peroxydatische Aktivität von schwermetallionen und ihre Beeinflussung durch Komplexbildung. Lück Hans), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1957, 106, № 1, 3—5 (нем.)

Для торможения каталитич. активности ионов тяжелых металлов в пищевых продуктах предложено связывание их в комплексы. Изучена способность Cu, Fe и колл. Pd образовывать перекиси, а также влияние на эту способность комплексообразования. Для колич. определения этой способности использовали метод Димайра и Хейссера (Diemair W., Häusser H., Z. analyt. Chem., 1941, 122, 12). Установлено, что Cu, Fe и Pd в конц-ии 10^{-5} *M*, а также комплексы Fe с нитрилотриуксусной к-той (I) и этилендиаминтетрауксусной к-той (II) образуют перекиси, а комплексы Cu с гликоколом, I и II — не образуют. Добавление фосфатов или фосфопротеинов, в частности казеина, парализует каталитич. действие Fe, но не Cu. При действии I и II на комплексы Fe с казеином происходит замена ими казеина и каталитич. активность Fe регенерируется. В. Гурни

48462. **Микроскопический анализ при контроле продуктов.** **Гаррис, Курц** (Microscopical analysis in product control. Harris Kenton L., Kurtz O'Dean L.), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 6, 146—147, 151 (англ.)

Зараженное зерно при размоле и измельчении загрязняет муку и пищу остатками насекомых. Исследованиями загрязненных продуктов с применением микроскопич. анализа разработана энтомологич. систематика отдельных частиц насекомых и личинок, что дает возможность при санитарном контроле устанавливать и устранять причины загрязнения продуктов. В. Базарнова

48463. **Зерновое сорго, его химический состав и использование.** **Смирнов В. С., Козлова Л. И.,** Сб. научн. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, вып. 8, 3—13

Приведены данные хим. состава 10 сортов сорго (зерна и крупы) различных районов произрастания. Среднее содержание (в % на сухое в-во) соответственно: золы 1,46 и 0,669; белка ($N \times 6{,}25$) 12,47 и 12,59; крахмала 71,43 и 80,27; пентозанов 2,67 и 0,97; клетчатки 1,42 и 0,20; жира 3,7 и 2,56. Жиры сорго устойчивы к окислению. Сорговая мука при добавлении к пшеничной и ржаной дает хлеб удовлетворительного качества (лучшие результаты получены из смеси 15% сорговой и 85% ржаной муки). А. Емельянов

48464. **Определение влажности зерна и зеленого солода методом К. Н. Чижовой.** **Шойхет М. И., Мантюк Г. С.,** Спирт. пром-сть, 1958, № 1, 37—38

Сравнительным определением влажности ячменя, овса, кукурузы и пшеницы методом Чижовой (высушивание навески в тонком слое в бумажном пакетике между двумя металлич. пластинками, нагретыми до 160—170°) и высушиванием до постоянного веса при 105° установлены отклонения до +0,6—1%; при анализе зеленого солода ±0,5%. Отмечены преимущества прибора Чижовой по сравнению с влагомером. А. Емельянов

48465. **Определение хлебопекарного достоинства ржаной обойной муки по электропроводности водно-мучной болтушки.** **Ауэрман Л. Я., Маслихова Г. Д., Островский Я. Г.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 19—21

Увеличение содержания в муке водорастворимых неэлектролитов (продуктов гидролитич. распада крахмала, пентозанов и др.) повышает электропроводность водно-мучных болтушек из ржаной муки при ухудшении ее хлебопекарного достоинства. На этом построен предлагаемый метод измерения электропроводности болтушек прибором конструкции М. А. Берлинера. 10 *г* муки (влажность 14%), прогретой при 35°, смешивают с 27,5 *мл* воды (35°) до получения однородной болтушки (при другой влажности муки воду добавляют с расчетом получения болтушки с содержанием 77,07% воды, включая воду муки). Болтушку выдерживают для автолиза в течение 60 мин. при 35°, после чего определяют ее электропроводность. Чем выше численные значения сопротивления, выраженные в омах, тем ниже хлебопекарное достоинство муки. А. Емельянов

48466. **Применение кривых, характеризующих изменения степени размола и содержания золы для контроля мукомольного производства.** **Хольтмейер** (Granulation and ash curves-tools for improving milling processes. Haltmeier Otto), Milling Prod., 1955, 20, № 9, 5—7; Northwestern Miller, 1955, 254, № 11, sec. 1, A3, A4—A5 (англ.)

Приведены кривые изменений величины частиц и зольности в процессе помола муки. Г. Н.

48467. **Особенности состава мучной пыли из фильтров пневматических установок.** **Козьмина Н. П., Наумова А. Т.,** Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 4, 18—19

Содержание промежуточного белка (ПБ), полученного фракционированием по уд. весу в смеси хлороформа с бензолом (уд. в. 1,38 *г/мл*) в пшеничной муке первой и второй размольных систем, < 10% кол-ва ПБ, выделяемого после дополнительного измельчения на вибромельнице. Напротив, мучная пыль содержит ~27% ПБ, который по своему составу не отличается от препаратов, приготовленных из муки размольных систем или из крупок, измельченных на вибромельнице. Отмытая от него клейковина имеет лучшие физ. свойства и более светлый цвет. А. Емельянов

48468. **Установка для подготовки и дозировки меланжа при производстве яичных макаронных изделий.** **Бродовская Е. К.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 30—31

Схемы приспособления кремосбивальной машины ШМА для подготовки яичной эмульсии и оборудования для непрерывной ее подачи при изготовлении макаронных изделий на прессах ГМП-IA. А. Е.

48469. **Влияние повреждения и износа макаронных матриц на качество продукции.** **Прокофьева В. С., Райцын Э. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 26—29

Кратко описаны причины повреждений матриц (прогиб, износ нижней поверхности и др.), влияние их на качество макаронных изделий и меры их предупреждения и устранения. А. Е.

48470. **Полуавтомат для фасовки макарон.** **Поляков Е. С.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 29—30

Описание и фотоснимок полуавтомата АР-2 (производительностью 60 коробок (0,5 *кг*) в 1 мин. или 1,8 *т* изделий в 1 час. А. Емельянов

48471. Хлебопекарное достоинство ржаной обдирной и сеяной муки и методы его определения. Мыськов В. А., Ауэрман Л. Я., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 22—23

Хлебопекарные свойства ржаной муки обусловлены, в основном, состоянием ее углеводно-амилазного комплекса. Активность α-амилазы, содержание сахаров и сахарообразующая способность муки найдены более высокими в обдирной, чем в сеяной муке. Интенсивная клейстеризация крахмала (по амилографу), независимо от выхода муки, начинается при 52—55°. Имеется высокая степень корреляции между показателями активности α-амилазы, сахаро- и газообразующей способностью муки и показателями качества хлеба. Состояние белково-протеиназного комплекса в меньшей степени влияет на хлебопекарное достоинство муки. Рекомендованы следующие методы для определения хлебопекарных свойств обдирной и сеяной ржаной муки в условиях заводских лабораторий: 1) определение консистенции теста из муки и воды с помощью консистометра погружения МОСКИП (показатель $К_{30}$); 2) определение расплываемости шарика теста из муки и воды (показатель $Д_{180}$). Предложена классификация ржаной обдирной и сеяной муки на 4 качественные группы с примерными нормативами и технологич. указаниями. Для сеяной муки, кроме того, предложена классификация на 4 группы по цвету муки (цветометр ЦМ-2). А. Емельянов

48472. Определение хлебопекарного достоинства прессованных дрожжей по всплыванию шарика теста в воде. Курамшин Ю. Н., Ауэрман Л. Я., Островский А. И., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 51—53

В результате исследований разработана уточненная методика определения: 3,2 *г* прессованных дрожжей помещают в стакан емк. 100 *мл*, наливают до метки воду (30°), тщательно растирают. Отбирают 5 *мл* дрожжевой взвеси и с 8 *г* пшеничной муки II сорта замешивают в течение 4 мин. тесто, придавая ему форму шарика. Последний опускают в стакан (200 *мл*) с водой (30°), который ставят в термостат при 31° и фиксируют в минутах момент всплывания шарика на поверхность воды. Чем лучше дрожжи, тем меньше времени требуется для всплывания шарика. Приведены данные сравнительного определения подъемной силы дрожжей по методике ГОСТ 171-51 и описанным методом и соображения о преимуществах последнего. А. Емельянов

48473. О применении поваренной соли при приготовлении жидких дрожжей. Ройтер И. М., Берзина Н. И., Баширова Р. С., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 12, 11—14

Для проверки влияния поваренной соли (ПС) на качество жидких дрожжей (ЖД) муку (ржаную обойную и пшеничную 2-го сорта) заваривали р-рами ПС (в кол-ве до 0,5% от веса муки); соотношение муки к жидкости 1 : 3, начальная т-ра 75°. Заварку немедленно охлаждали до 50° и вносили в нее 15% закваски. Через 12 час. заквашивали затор, размешивали с водой и готовили ЖД в соотношении 1 : 1,2. Влажность ЖД 89—91%; длительность брожения 3 часа. На ЖД ставили тесто из пшеничной муки 2-го сорта и выпекали хлеб. Определяли физ.-хим. показатели качества закваски, ЖД и хлеба, в зависимости от конц-ии ПС, а также от способа их внесения в закваску. Исследовали также влияние ПС на жизнедеятельность молочнокислых бактерий. Найдено, что с увеличением конц-ии ПС повышается т-ра клейстеризации крахмала, что ведет к уменьшению сахара и водорастворимых в-в в заквасках и ЖД. Активность амилолитич. ферментов повышается при 0,5% ПС, при добавлении последней после заваривания муки водой. Содержание сахаров и водорастворимых в-в несколько увеличивается при добавлении соли после заваривания муки водой. ПС тормозит жизнедеятельность молочнокислых бактерий, замедляет размножение дрожжей, а также ухудшает их подъемную силу; время брожения и расстойки теста увеличивается, пористость хлеба уменьшается. По этим причинам признано нецелесообразным добавление ПС при изготовлении ЖД, особенно при переработке дефектной муки, требующей повышения кислотности опары и теста. А. Емельянов

48474. Расходомер для контроля подачи жидких компонентов на тестоприготовительном агрегате. Гольман Н. Ф., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 18—19

Описание и схематич. чертеж расходомера, построенного на принципе разрыва струи замеряемой жидкости, которая, вытекая из сосуда через калибровочное отверстие, оказывается под атмосферным давлением. Скорость вытекания и расход зависят от высоты столбика жидкости в сосуде. А. Емельянов

48475. Зависимость между длительностью расстойки и электропроводностью теста. Островский Я. Г., Ауэрман Л. Я., Журавлев Н. Н., Тетерeвятникова И. П., Чистова Г. А., Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 58—61

При разрыхлении теста в процессе расстойки уд. электропроводность его снижается, достигает минимума и в дальнейшем (по истечении оптимального срока) снова повышается. Значения электропроводности теста, соответствующие оптимальной длительности расстойки, находятся в пределах от 1,33 до 1,47 $ом^{-1}\ см^{-1} \cdot 10^{-3}$. Для пшеничной муки II сорта они несколько выше. А. Емельянов

48476. Возбудитель кислотного брожения теста. Методы его выделения из кислого теста. Шпихер, Мохамед Али Фуда (Die Erreger der Sauerteiggärung. Die Methoden ihrer Isolierung aus Sauerteigen. Spicher G., Mohamed Ali Fouda), Brot und Gebäck, 1958, **12**, № 2, 27—30 (нем.)

Кратко описаны существующие методы изолирования бактерий, вызывающих кислотные брожения в тесте. Предложена переработанная схема анализа, с помощью которого удалось идентифицировать выделенные из теста бактерии, подобные обнаруженным ранее другими исследователями (Пельсхенке, Кнудсен). А. Емельянов

48477. О добавлении молока в хлеб. Дженнесс (Mjölk i bröd. Jenness Robert), Livsmedelsteknik, 1956, 4, № 1, 9—14 (шведск.)

Рассмотрены результаты исследований влияния сухого молока на качество теста и хлеба. Л. К.

48478. Выработка пшеничного хлеба с применением молочной сыворотки. Томашевская Л. Д., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 38—39

Добавление в тесто 10% молочной сыворотки при выпечке булочных изделий и 20% (к кол-ву воды в тесте) при выпечке хлеба из пшеничной муки улучшает вкус и физ. свойства мякиша и замедляет черствение хлеба. Улучшающее действие сыворотки повышается при одновременном добавлении 0,5—1,0% белого солода. А. Емельянов

48479. Применение улучшителей окислительного действия при приготовлении хлеба из проросшего зерна пшеницы. Ауэрман Л. Я., Поландова Р. А., Журавлев Н. Н., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 8—11

Проведены опытные выпечки пшеничного хлеба из 72%-ной муки, полученной из нормального зерна и зерна, проращиваемого в течение 1 и 3 суток, с сахарообразующей способностью проросших зерен соответственно 547 и 776 ед. Рамзея. Тесто готовили без-

опарным и опарными способами с применением в качестве улучшителей 0,002—0,003% KJO_3 (I), 0,002—0,003% $KBrO_3$ (II), 0,2% молочной к-ты (III), 15% выброженного теста (ВТ) и смесей этих продуктов. Найдено, что без применения улучшителей относительно лучший хлеб получают при опарном способе. Добавление I и II заметно увеличивает уд. объем хлеба и улучшает качество мякиша, но при значительной степени пророслости не обеспечивает получения хлеба надлежащего качества. Применение III и ВТ улучшает качество мякиша, снижая содержание в нем водорастворимых в-в и его уд. липкость, причем ВТ дает больший эффект, чем III. При значительной степени пророслости зерна внесение этих подкислителей недостаточно для получения хлеба с мякишем хорошего качества. Лучшие результаты получены при комбинированном применении I или II и 0,2% III, или еще лучше 15% ВТ, вносимого в опару. А. Емельянов

48480. **Влияние экстракта ирландского моха (каррагена) на качество продуктов из пшеничной муки. Глейб, Голдман, Андерсон** (Effects of Irish moss extractive (carrageenan) on wheat-flour products. Glabe Elmer F., Goldman Pauline F., Anderson Perry W.), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 6, 159—162 (англ.)

Исследованием влияния каррагена (К) — водн. экстракта красных морских водорослей *Chondrus crispus*, на качество клейковины, муки, теста, спагетти и хлеба установлено, что добавление 0,1—0,3% К к муке повышало упругость сырой клейковины, скорость достижения максим. консистенции и устойчивость теста при замесе на фаринографе и в производственных условиях и одновременно увеличивало влагопоглотительную способность муки, улучшало качество хлеба даже в том случае, когда окислители не оказывали улучшающего действия на муку; добавление 0,2—0,3% К к смеси крупки и муки повышало органолептич. оценку и устойчивость при варке и стерилизации спагетти. Влияние К больше сказывалось на клейковине слабой муки и на тесте из муки твердых пшениц с повышенным содержанием белка, что говорит о р-ции К с белками муки. Взаимодействие К с белками повышалось при внесении его в виде водн. суспензии. В. Базарнова

48481. **Влияние добавления фосфатидных концентратов на ход технологического процесса приготовления пшеничного хлеба. Пучков Л. И., Чистова В. С.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 96—104

В опытных выпечках хлеба из пшеничной муки I и II сорта исследовано влияние добавления в опару (тесто) фосфатидных концентратов (ФК) (соевого и подсолнечного) в кол-ве 0,75—2,0% (от веса муки) в виде эмульсии с водой и жиром (при разной длительности брожения опары и теста) на физ. свойства бродящего теста и качество хлеба. Найдено, что газообразование в тесте при добавлении ФК уменьшается, ослабляется консистенция теста, разрыхление его проходит быстрее, объем увеличивается меньше, газоудержание возрастает. При добавлении 0,75% ФК кислотность опары и теста несколько увеличивается через 3—3,5 часа после начала брожения. Сокращение сроков брожения опары на 30—60 мин. и брожения теста на 30—60 мин. (при безопарном тестоведении) при добавлении 0,75—2,0% ФК не снизило, а в отдельных случаях повысило качество хлеба. А. Емельянов

48482. **Применение поверхностноактивных веществ в хлебопечении. Николаев Б. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 3—7

Рассмотрено действие поверхностноактивных в-в на физ. свойства теста. Приведены результаты сравнительного определения величин поверхностного натяжения 1%-ных суспензий муки, клейковины и крахмала, эмульсий фосфатидов, пахты и желатины, а также эластично-вязкие характеристики теста из пшеничной муки 1-го сорта (влажность ~ 30%) с добавлением маргарина. Показано, что добавление к тесту поверхностноактивных в-в в кол-ве 1—2% улучшает его эластичные и пластичные свойства. Поверхностная активность суспензий муки хлебных злаков значительно колеблется в пределах сорта и зависит, по-видимому, от липоидо-белкового комплекса клейковины. А. Емельянов

48483. **О новом типе хлеба. Москеда-Суарес** (A new type of bread. Wheat-and-rice bread. Mosqueda-Suárez Alejandro), Food Technol., 1958, 12, № 1, 15—17 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 23062.

48484. **О ржаном хлебе. Заро** (Roggenbrotfragen. Saro W.), Brot und Gebäck, 1958, 12, № 1, 6—8 (нем.)

Обсуждаются причины уменьшения потребления ржаного хлеба в ФРГ и мероприятия по повышению его качества. А. Емельянов

48485. **О роли ацетоина и диацетила в аромате белого хлеба. Томас, Роте** (Zur Frage der Beteiligung von Acetoin und Diacetyl am Aroma des Weißbrotes. Thomas B., Rothe M.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 5, 751—757 (нем.)

При хранении пшеничного хлеба в течение 96 час. при 20° кол-во ацетона (I) (в *мг*% на сухое в-во) возросло в мякише от 0,06 до 0,53, в корке от 0,07 до 0,16; содержание диацетила (II) изменилось соответственно: от следов до 0,22 и от 0,09 до 0,04. Эти изменения обусловлены микробиологич. процессами. Плотная упаковка и повышенная т-ра (28°) ускоряют рост *Bac. mesentericus* с параллельным увеличением I и II, причем это увеличение происходит в течение первых трех суток хранения, затем следует снижение, свидетельствующее о том, что I и II не являются продуктами обмена *Bac. mesentericus*. Процесс образования I и II тормозится добавлением к тесту 0,4% ацетата Са. При выпечке хлеба содержание I в мякише уменьшается вследствие частичного улетучивания. Увеличение кол-ва II в корке вызывается частичным окислением I. I и II не следует рассматривать как основные в-ва, образующие аромат пшеничного хлеба, так как значительное увеличение их при хранении не вызывает заметного усиления аромата. А. Емельянов

48486. **Исследование влияния кинетики прогревания при выпечке ржаного хлеба на его качество. Гогоберидзе Н. И., Ауэрман Л. Я., Щербатенко В. В.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 133—146

Исследование изменений углеводов и белковых в-в ржаной обойной муки в процессе приготовления из нее хлеба установило, что накопление отдельных фракций водорастворимых углеводов и декстринов происходит в последний период выпечки и при остывании хлеба при т-ре центра мякиша > 60° за счет кислотного гидролиза крахмала. Податливость белковых в-в действию пепсина повышается вследствие их денатурации при выпечке хлеба. Данные анализов и органолептич. оценки хлеба, выпекавшегося из одного теста, но в разных по высоте формах в течение 150, 90 и 40 мин., показывают, что длительность выпечки ржаного хлеба влияет на содержание продуктов гидролиза углеводов и на податливость белка действию пепсина, а также на качеств. показатели хлеба. Ускорение выпечки ржаного хлеба ведет к ухудшению его качества, добавление 1,5% белого активного солода и 2—3% красного ржаного солода, а также 10—12,5% томленой жидкой закваски (прогревание при 95° в

течение 20 час.) значительно улучшает качество ржаного хлеба небольшого развеса. А. Емельянов

48487. **О сокращении вентиляционных потерь в пекарной камере хлебопекарной печи. Михелев А. А., Руденко-Грицюк О. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 11—14

На Киевском хлебозаводе № 5 проведены опыты по сокращению вентиляционных потерь возвратом в пекарную камеру паро-воздушной смеси, выбрасываемой через устье печи. Описана схема опытной установки и данные теплотехнич. испытания в пекарной камере печи ФТЛ-2, не давшего положительных результатов. А. Емельянов

48488. **Исследование электроконтактной выпечки пшеничного хлеба. Островский Я. Г.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 71—81

На лабор. установке (схема которой приведена) проведены опытные выпечки пшеничного хлеба, установившие, что лучший по качеству хлеб получают при напряжении 120 *в*, обеспечивающем длительность выпечки в течение ~ 10 мин. Предварительный электроконтактный нагрев теста в течение 5 мин. при напряжении 60 *в* с последующим завершением процесса выпечки при 120 *в* сокращает время расстойки теста в 2 раза. Показано, что при более жестком режиме выпечки (220 *в*) хлеба из солоделой муки устраняются дефекты, присущие такому хлебу. При этом расстойку теста проводят до готовности в обычных условиях. Приводятся данные теплофизич. и электротехнич. исследований, определения кинетики подъема каравая, влагоотдачи и электропроводности теста — хлеба, а также энергетич. характеристики электроконтактной выпечки. А. Емельянов

48489. **Автоматизация хлебопекарного производства и ассортимент изделий. Смирнов Н. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 32—33

Обсуждается вопрос о сокращении ассортимента булочных изделий с целью широкого внедрения на хлебозаводах автоматич. поточных линий, повышения производительности труда, снижения стоимости и улучшения качества изделий. А. Емельянов

48490. **Определение степени черствости пшеничного хлеба по сжимаемости мякиша и способности его крошиться. Ауэрман Л. Я., Рахманкулова Р. Г., Базулина Э. Ф., Тюрина Г. В., Холина Л. С.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 121—126

Исследованы способы определения сжимаемости мякиша на приборе ВНИИХП-2 конструкции Николаева и на компрессиметре Платта. Кроме того, изучено применение для этой цели конструктивно видоизмененного консистометра погружения МОСКИП, а также возможность определения способности хлебного мякиша крошиться на рассеве системы Журавлева. А. Емельянов

48491. **Амилографическое исследование процесса черствения хлеба. Еникеева Н. Г., Ауэрман Л. Я.,** Тр. Моск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 105—117

Исследована возможность характеристики черствения хлеба измерением вязкости водн. суспензий измельченного хлебного мякиша амилографом. Сравнением с методом определения сжимаемости мякиша на приборе ВНИИХП-2 (конструкция Николаева), с определением объема осадка набухшего в воде мякиша хлеба по методу Катца и с определением скорости фильтрации водн. суспензий измельченного мякиша по методу Кульмана установлено, что амилографич. метод наиболее чувствителен, быстр (25 мин.), надежен и нагляден (амилограмма). Этим методом показано, что увеличение длительности выпечки пшеничного хлеба (мука I сорта) замедляет процесс его черствения. Хлеб электроконтактной выпечки черствеет уже через 6 час. после выпечки, процесс черствения может быть замедлен добавлением в тесто заварки (5% муки). Прогревание черствого хлеба в ВЧ-поле дает лучшие результаты, чем освежение его в пекарной камере. А. Емельянов

48492. **Методика органолептической оценки степени свежести хлеба. Ауэрман Л. Я., Рахманкулова Р. Г.,** Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 4, 118—120

Предложены два метода: альтернативный и дифференцированная балльная оценка степени свежести (черствости) хлеба. По 1-му методу возможно большему кол-ву дегустаторов (30—50) дают нарезанные ломти хлеба для оценки «свежий» или «черствый». По каждому образцу хлеба подсчитывают кол-во тех и других оценок и выражают в процентах к их общему кол-ву, что принимают условно за процент свежести или черствости хлеба. По 2-му методу небольшое кол-во опытных дегустаторов производят балльную оценку (по 5-балльной шкале) свежести образцов хлеба по вкусу, аромату и качеству мякиша (мягкость, эластичность, крошковатость). Каждый образец характеризуют средним баллом по каждому показателю и средним баллом по всем признакам качества. А. Емельянов

48493. **О содержании инозитгексафосфорной кислоты в пищевых продуктах. Водова, Гоубова, Фрагнер** (Studie fytové kyseliny v potravinách. Vodová Marie, Houbová Véra, Frágner Jiři), Průmysl potravin, 1957, 8, № 11, 599—603 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Вновь разработанным методом определения связанного P исследовано содержание инозитгексафосфорной к-ты (I) и ее солей в зерновых хлебах, бобовых и масличных семенах. При помоле пшеницы переходит из зерна в муку 0,3—16,3%, при помоле ржи 5,9—29,6% фитина от их кол-ва в цельном зерне, остаток переходит в отходы. В условиях произ-ва хлебо-булочных изделий (за исключением хлеба Грахама и Московского) происходит разрушение **I**, вследствие чего исключается возможность нарушения ресорбции Ca в организме потребителя. А. Емельянов

48494. **О качественном контроле нарезанного хлеба. Людвиг** (Schnittbrote im Blickpunkt der Qualitätskontrolle. Ludwig W.), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 2, 13—15 (нем.)

Краткий обзор основных дефектов качества упакованного нарезанного хлеба. А. Емельянов

48495. **Причины конденсации влаги и ее предупреждение. Герман** (Moisture condensation its causes and prevention. Herman Laurence), Baker's Digest, 1957, 31, № 6, 68—69 (англ.)

Объяснение физ. сущности конденсации паров воды и способов ее устранения, в частности, предупреждения образования влаги на упакованном хлебе. Практич. рекомендации, сводящиеся к следующему: 1) не завертывать хлеб при т-ре > 38°; 2) хранить завернутый хлеб при т-ре, близкой к комнатной; нельзя хранить в помещениях жарких или очень холодных; 3) перевозить хлеб в холодную погоду в обогреваемых грузовиках; 4) при очень холодной погоде слегка удлинять время выпечки; 5) при неустранимости конденсации внутри упаковки применять внутреннюю обертку для предотвращения конденсации на внешней; 6) избегать выпечки хлеба с влажностью > 38°; 7) упаковочный материал не следует натягивать слишком туго или очень слабо. С. Светов

48496. **Об упаковке хлеба. Шульц** (Probleme der Brotverpackung. Schulz A.), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 2, 15—17 (нем.)

См. РЖХим, 1958, 9631

48497. **Упаковка хлеба в алюминиевую фольгу.** Лукас (Why aluminum foil for bread? Lucas Robert H.), Baker's Digest, 1957, 31, № 6, 56—58 (англ.)

Рассмотрены преимущества упаковки хлеба в алюминиевую фольгу, техника упаковки на обычно применяемых машинах и способы печатания текста на обертках. С. Светов

48498. **Упаковка и увеличение стойкости при хранении нарезанного хлеба.** Фукс (Verpacken und Haltbarmachen von Schnittbrot. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1958, 12, № 2, 10—13 (нем.)

Препарат пропионата Ca (I), выпускаемый в ГДР под маркой CP 51, добавленный в тесто в кол-ве 0,2—0,3%, удлиняет срок хранения хлеба до 8—10 дней (контрольный образец заплесневел на 6-й день). При добавлении 0,5% I срок хранения увеличивается до 17 дней, однако применение I в этой конц-ии исключено вследствие неприятного привкуса, сообщаемого хлебу. Упаковочные материалы различных видов предохранят хлеб от плесневения только в комбинациях (напр., из 3 слоев: водонепроницаемый целлофан, алюминиевая фольга, водонепроницаемый целлофан) и после стерилизации упаковочного хлеба нагреванием. При этом достигают наибольшего увеличения стойкости хлеба (до 35 дней), независимо от применения консервантов. А. Емельянов

48499. **Посадочный механизм к печи ХПЛ.** Остромысленская Н. И., Прохоров А. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 40—41

Описание и чертеж механич. посадчика ленточного типа для печи ХПЛ, разработанного Л. Н. Переверзевой и А. И. Прохоровым. А. Емельянов

48500. **Реле времени реверсивное.** Коновалюк П. Н., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 14—17

Описана новая конструкция, обеспечивающая бесступенчатое регулирование интервалов между отдельными включениями конвейера хлебопекарных печей. Реле пригодно для автомат. управления печей с любым кол-вом люлек и длительностью ритма в пределах 30—300 сек. Приведена схема и технич. характеристика РВР. А. Емельянов

48501. **Автоматизированный хлебозавод Jewel Tea Company.**— (Jewel Tea Company opens highly automated, completely modern bakery.—), Baker's Digest, 1957, 31, № 4, 54—56, 60, 62, 64, 66 (англ.)

Приведены описание, схема произ-ва и фотоснимки нового хлебозавода в Чикаго, на котором почти все процессы механизированы и автоматизированы при помощи электронной аппаратуры. А. Орлов

48502. **Выживаемость тифо-паратифозных и дизентерийных бактерий на хлебе и хлебобулочных изделиях.** Дядичев Н. Р., Вопр. питания, 1958, 17, № 1, 93

На ржаном (95%-ного помола) хлебе с кислотностью 10,2° *Sal. paratyphi* A., *Sal. typhi*, *Dys. Sonne* и *Flexner* погибают в течение первых суток, *Sal. paratyphi* B.— на третьи сутки; на пшеничном (96%-ного помола) соответственно через 5—7 и 15 час. На булочных изделиях из пшеничной муки 85—75%-ного помола они выживают от нескольких дней до 2 месяцев; особенно хорошо они сохраняются на печенье.

А. Емельянов

48503. **Машина для обварки тестовых заготовок бараночных изделий.** Лобода Н. И., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 36—37

Описание и схема машины, предложенной П. Т. Ленковым, В. П. Алмазовым и П. Т. Тюриным (Ленинградский хлебозавод им. Бадаева) для ускоренной (4 сек.) отварки тестовых заготовок, обеспечивающей выработку 16 *т* баранок в сутки. А. Емельянов

48504. **Факторы, влияющие на качество глазури выпеченных сладких изделий.** Наш (Functional factors in icings for baked sweet goods. Nash Hat H.), Baker's Digest, 1957, 91, № 3, 71—74, 77 (англ.)

Описан способ глазирования сладких булочек на спец. машине, обеспечивающей равномерность покрытия регулировкой подачи глазури (Г) по толщине слоя и весу. Г готовили из смеси 12 ч. стабилизатора (С), 21 ч. гранулированного сахара и 21 ч. воды, добавляемых в котел к 100 ч. сахара (марки 6Х). Свежевыпеченные охлажд. булочки немедленно после глазировки упаковывали в целлофан, запечатывали в теплом виде и закладывали на шестидневное хранение при 21—24° и 40° и относительной влажности воздуха 85°, с ежедневной проверкой качества Г. Исследовано влияние на качество и стойкость Г различных С (агар-агара, кукурузного крахмала, соевого белка, альгината Na в смеси с буфером и других желеобразующих солей). Опытами установлено, что при небольшом кол-ве Г и равномерном распределении ее на поверхности изделий она более устойчива при хранении последних; увеличение кол-ва воды в рецептуре Г способствует расплыванию Г при хранении; добавка 0,3% агар-агара к общему весу Г предотвращает прилипание Г к упаковке при хранении в течение 4 дней, уменьшая растрескивание и осыпание Г; 2% кукурузного крахмала и 1% соевого белка увеличивают прилипание Г к целлофану; альгинат Na предотвращает прилипание, ухудшая качество Г. Все испытанные С, за исключением альгината Na, не предохраняли Г от расплывания. В. Базарнова

48505. **Производство бисквита с кокосовым орехом.** Харкин (The production of rout press biscuits. Harkin William T.), Biscuit and Cracker Baker, 1957, 46, № 3, 27—30 (англ.)

Описан способ произ-ва бисквита с кокосовым орехом в условиях механизированной формовки. Приведены рецептуры. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 73232

Л. Токарев

48506. **Исследование влияния основных параметров и выбор оптимального режима выпечки печенья.** Истомина М. М., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 13—16

Разработан оптимальный режим выпечки сахарного и затяжного печенья, состоящий из четырех разных периодов. Первый период увлажнения среды пекарной камеры является периодом переменных параметров. Увлажнение среды пекарной камеры интенсифицирует прогрев тестовых заготовок благодаря перемещению испарившейся влаги в виде пара в центральные слои и конденсации в микрокапиллярах теста под влиянием значительного температурного градиента, возникающего в самом начале первого периода. Продолжительность периода увлажнения для сахарного печенья 0,5 мин., для затяжного 0,75 мин. Второй период характеризуется переменными параметрами процесса выпечки, когда скорость влагоотдачи возрастает и т-ра поверхностных и центральных слоев печенья повышается. Т-ра среды пекарной камеры должна постепенно увеличиваться до 280—300°. Продолжительность этого периода для затяжного печенья составляет 0,75—1 мин., для сахарных сортов 0,5—0,75 мин. Третий период характеризуется постоянными или малоизменяющимися параметрами: скорость влагоотдачи постоянна, т-ра тестовых заготовок увеличивается, но менее интенсивно, чем во втором периоде. Т-ра среды пекарной камеры достигает максимума (320—350°). Продолжительность третьего периода для затяжного печенья ~2 мин., для сахарного 1,5 мин. Четвертый период выпечки характеризуется изменяющимися параметрами: скорость влагоотдачи падает до постоянной; т-ра печенья увеличивается.

Т-ра среды пекарной камеры должна быть $\leqslant 250°$ и оставаться постоянной до конца процесса. Продолжительность периода ~ 1 мин. для сахарного печенья и 1,5 мин. для затяжного. Относительная влажность среды пекарной камеры не влияет на процесс выпечки в последние три периода. Приведены 4 графика.

Л. Токарев

48507. **Лабораторный контроль производства кремовых изделий. Бугрова В. И.,** Информ. бюл. Моск. н.-и. ин-та санитарии и гигиены, 1957, № 9, 50—55

Приведены результаты проведенного Московской городской санитарно-эпидемиологич. станцией изучения бактериального загрязнения сливочного масла и крема из пирожных, а также санитарно-гигиенич. состояния произ-ва. Данные относятся в основном к малым кондитерским произ-вам.

Г. Н.

48508. **Автоматическая регулировка подачи продукции транспортерами на бисквитной фабрике. Зимба** ('Memory' units robotize case flow. Ziemba John V.), Food Engng, 1957, **29**, № 10, 67—70 (англ.)

Описана организация работы транспортеров, подающих готовую продукцию из цехов расфасовки на склад и далее в экспедицию на отгрузку. Работа системы транспортеров регулируется на расстоянии при помощи электронной аппаратуры с центрального щита управления таким образом, что из любого цеха готовая продукция подается на любую точку склада, не смешиваясь в пути с другими видами продукции.

Т. Сабурова

48509. **Изучение стойкости твердой карамели. Сообщение IV. Влияние технологии производства. Хейсс** (Untersuchung über die Haltbarkeit von Hartkaramellen. IV. Mitteilung. Einfluß der Technologie der Verarbeitung. Heiss R.), Stärke, 1955, **7**, № 6, 147—160 (нем.; рез. англ.)

Изучено влияние на стойкость карамели отдельных видов сырья и их качества, влажности карамели и способов произ-ва и упаковки. Описан способ и прибор для определения липкости карамели: карамельную массу зажимают между двумя пластинками. Нижняя пластинка с пробой карамели движется вниз с постоянной скоростью. После прохождения определенного расстояния, зависящего от липкости карамели, верхняя пластинка отрывается и быстро поднимается. Липкость карамели фиксируется на шкале. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 44915.

В. Никифорова

48510. **Приспособление к самораскладу машины КЗП-1. Махлис Г. Л.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 43—44

Описана вертушка к самораскладу, предназначенная для сбрасывания карамели, неправильно ставшей в ячейки диска, и направления карамели, лежащей на нем, в его ячейки. Приведена схема вертушки.

Г. Н.

48511. **Применение электрообогрева для обжарки бобов какао. Палеес Р. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 45

Обогревательные элементы состоят из газовых труб диам. 25 *мм*, изолированных асбестом. На каждой паре труб, последовательно соединенных между собой, намотан нихром диам. 2 *мм*, длиной 45 *мм*. Приведена схема расположения 16 элементов, обогревающих цилиндрич. обжарочный аппарат.

Г. Н.

48512. **Измерение степени темперирования шоколада. Моц** (Measurement of chocolate temper. Motz R. J.), Rev. internat. chocolat., 1957, **12**, № 11, 462—465 (англ.), 466, 468—469 (франц.), 470—473 (нем.)

Расплавленный шоколад помещают в сосуд, охлажденный водой со льдом; в шоколад погружают термометр и мешалку. При непрерывном размешивании отмечают т-ру через одинаковые промежутки времени. Результаты изображают графически. Наклон кривой к оси абсцисс выражают отношением y (т-ра) к x (время). Опыты были проведены на приборе, состоящем из полиэтиленового сосуда емк. 280 *мл*, в который каждый раз помещали 225 *г* шоколада; уровень воды со льдом был выше уровня шоколада в сосуде; термометр показывал т-ру с точностью 0,1°; мешалка делала 2 движения за 10 сек.; шарик термометра находился на расстоянии ~ 2 *см* от дна сосуда. Масштаб графика т-ры: 1° = 12,5 *мм* (ордината), 10 сек. = 5 *мм* (абсцисса). Показано устройство прибора, приведены кривые динамики т-ры при охлаждении различных проб шоколада из конша, из темперирующей машины, из глазировочной машины и т. п. Приведены величины отношений $y : x$ как тангенс угла кривой к оси абсцисс.

Б. Кафка

48513. **Применение лецитина в шоколадном производстве. Вейногст** (Lecithinverarbeitung in der Schokoladenindustrie. Wijnoogst H. C. J.), Gordian, 1957, 57, № 1370, 32—33 (нем.)

Краткий обзор развития применения лецитина в произ-ве шоколада. Наиболее распространен лецитин соевый. Применение лецитина в кол-ве 0,3—0,5% от веса шоколадной массы позволяет экономить до 25% добавляемого масла какао. Особенно широко используется лецитин в шоколадной глазури для бисквитов, кексов, печенья и т. п. Не рекомендуется добавлять лецитин в меланжор при смешивании компонентов, дозируемых по рецептуре. Лучше всего часть лецитина добавлять в шоколадную массу перед концированием и другую часть перед концом концирования. Хранить лецитин следует в холодном помещении.

Б. Кафка

48514. **К дискуссии относительно определения предела текучести кондитерских пластических масс. Эпрехт** (Zur Diskussion über die Bestimmung der Fließgrenze an plastischen Substanzen. Epprecht A. G.), Gordian, 1957, **57**, № 1367, 15—19 (нем.)

Обсуждается вопрос о точности результатов, получаемых при помощи реометра Эпрехта. Приведены результаты измерений и реограммы.

Б. Кафка

48515. **Определение количества воды в крупке какао и шоколадных массах при помощи ксилола. Вольф** (Untersuchungen über die Wasserbestimmung in Kakaokernbruch und Schokoladenmassen mittels Xylol. Wolf G.), Gordian, 1958, **57**, № 1372, 24 (нем.)

Определение кол-ва воды обычно производят сушкой растертой с песком навески при 105° до постоянного веса. Этот способ длителен и потому непригоден для контроля произ-ва. Определение влажности отгонкой воды с ксилолом имеет много преимуществ. 25 *г* продукта, хорошо измельченного и просеянного через сито с ячейками 1,5 *мм*, помещают в колбу с короткой шейкой емк. 500 *мл* и приливают 200 *мл* ксилола. Колба снабжена насадкой с холодильником, к форштосу которого пришлифована приемная трубка с делениями (аналогично прибору Дина и Старка). При энергичном кипении отгонку ведут в течение 30 мин. Отсчет воды, собравшейся в приемной трубке, производят при 20°. Приведена схема прибора.

Б. Кафка

45816. **Количественное определение содержания какаовеллы в какаопродуктах. Бредероде, Ресскамп** (Über die Bestimmung des Schalenanteils in Kakaoerzeugnissen. Brederode H. van, Reeskamp C. J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1957, 105, № 6, 461—473 (нем.)

Для оценки содержания какаовеллы наиболее достоверны определение кол-ва сырой клетчатки, пектина и микроскопирование. Однако точность этих методов неодинакова, что показано сравнительным математич. анализом. Определение содержания какаовеллы ми-

кроскопированием наиболее точно, если учитывается степень измельчения бобов какао в анализируемом продукте. В. Гурни

48517. **Обжаривание ядер орехов, применяемых при изготовлении пралине. Рыбакова Ю. С.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, № 1, 22—25

Изучено влияние процесса обжаривания на физ.-хим. свойства масла, содержащегося в ядре орехов. Снижение кол-ва сухих в-в при обжаривании обусловлено удалением летучих жирных к-т, содержавшихся в ядре и вновь образовавшихся при обжаривании. Кол-во сухих в-в наиболее интенсивно снижается в первые 30 мин. Для вычисления потерь сухого в-ва предложена ф-ла $X = [A(100 - a) - B(100 - b)] : A\%$, где A — вес орехов до обжаривания, B — вес их после обжаривания, a — % влаги в сыром ядре орехов, b — % влаги в обжаренном ядре. Г. Новоселова

48518. **Способ очистки кунжутного семени от оболочки без соломурирования. Кубрин В. М., Терентьев А. Г.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1958, 42—43

В предлагаемой схеме процесс соломурирования (отделения ядра от оболочки кунжутного семени в р-ре поваренной соли) заменяется отвеиванием и просеиванием. Смесь ядра и оболочек сушат в сушильном барабане током горячего воздуха (100—120°) с одновременным отвеиванием части оболочек и дальнейшим просеиванием рушанки на трясосите с двумя ситами: верхним, проходимым (отверстия 2 *мм*) и нижним, не проходимым для ядра (1 *мм*). Халва из тахинной массы, приготовленной по новой схеме, получила высокую оценку при дегустации. Преимущества нового способа: 1) исключается расход поваренной соли (182,5 *кг* на 1 *т* халвы), 2) уменьшается расход кунжутного семени (на 47 *кг* на 1 *т* халвы), 3) сохраняется шелуха в кол-ве 70 *кг* на 1 *т* халвы, используемая в качестве корма для скота, 4) упрощается технология и оборудование, сокращаются производственные площади, улучшается санитарное состояние и условия труда рабочих, сокращается расход воды и топлива. А. Емельянов

48519. **Уравнение Оствальда и его применение для кристаллической структуры помады. Карачонь, Пенц** (Az Ostwald-egyenlet és értelmezése a fondant kristályszerkezetére. Karácsony Dezso, Pentz Lipót), Élelm. ipar, 1957, 11, № 1, 20—23 (венг.)

Ответ на критич. статью Лендвая (РЖХим, 1957, 49962), оспаривающую некоторые положения Карачоня и Пенца (РЖХим, 1956, 38051) относительно кристаллизации помады. Рост кристаллов помады, имеющих первоначально размер < 500 *мμ* и переходящих в кристаллы размером 1—30 μ, происходит в согласии с ур-нием Оствальда. Растворимость сильнее всего меняется при меньших размерах частиц. Приведенный Лендваем аргумент, что кристаллы $BaSO_4$ укрупнились за 16 лет с 4 μ только до 12 μ, не опровергает трактовку авторов, так как при таких размерах медленный рост кристаллов вытекает из самого ур-ния Оствальда. Влияние т-ры на процесс не исключено, но это не решающий фактор, как считает Лендвай.
И. Криштофори

48520. **Применение пектина при изготовлении желе и мармеладов и его влияние на их качество и стойкость. Педерсен** (Anvendelse af pektin ved fremstilling af gelévarer og dennes betydning for kvalitet og lagerbestandighed. Pedersen Karl), Chokolade-konfekt. og sukkervareind., 1956, 19, № 5, 1—2, 4, 6 (датск.)

Даны рекомендации по применению высокометоксилированного пектина при изготовлении желе и мармелада. Л. Кондратьева

48521. **Содержание изомеров хлорогеновой кислоты в винограде сорта Черный Аликанте. Вёрман, Рой** (Chlorogenic acid isomers in «Black Alicante» grapes. Weurman C., Rooij Corry de, Miss), Chemistry and Industry, 1958, № 3, 72 (англ.)

Хроматографией на бумаге в соке винограда Черный Аликанте обнаружено соединение, близкое по своим свойствам к хлорогеновой к-те, но не являющееся таковой. Предполагают, что указанное соединение является новым изомером хлорогеновой к-ты (нео-хлорогеновой к-той). Т. Сабурова

48522. **Ускорение дозревания плодов. Боттини** (La maturazione della frutta ed i suoi catalizzatori. Bottini Ettore), Frutticoltura, 1956, 18, № 2, 123—132 (итал.)

Лабораторными опытами по дозреванию плодов изучено влияние факторов, ускоряющих созревание: повышенной т-ры, газов, растительных гормонов. Оптимальная т-ра дозревания для груш Вильямс 30°, для бананов 18—21°, для груш других сортов, яблок и слив 5—25°. Газовым катализатором считают ацетилен в конц-ии 2% (карбид кальция в кол-ве 25 *г* на 1 $м^3$ камеры) и этилен в конц-иях 0,2—2‰. В камерах дозревания должна также поддерживаться оптимальная относительная влажность воздуха (85—95%). Ускоряет дозревание также смесь газов (в %): этилена 35, пропилена 18, бутилена 4, насыщ. углеводородов 43. Эффективными стимуляторами дозревания являются 1,3-бутадиен в конц-ии 1‰, хлористый и бромистый этилен, эфир и спирт. Из растительных гормонов дозревание стимулируют α-нафтилуксусная к-та и ее эфиры, 2,4-дихлорфеноксиуксусная к-та, 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная к-та. Они влияют на окраску плода. Яблоки погружают в р-р, содержащий 500—1000 *мг/л* дихлорфеноксиуксусной к-ты, груши в р-р, содержащий 100—1000 *мг/л*, бананы в р-р, содержащий 200—1600 *мг/л*, на 1 сек. Т. Добрынина

48523. **Микроскопирование пищевых продуктов. Часть 24. Растения из семейства бобовых: конские бобы (*Vicia faba* L.), люцерна (*Medicago sativa* L.), *Trigonella Foenum-graecum* L. Эссекс, Шелтон** (Legumes: broad bean, lucerne, foenugreek: food microscopy. Part. 24. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1957, 26, № 315, 481—482 (англ.)

Анатомическое и морфологич. описание. 12 микрофотографий. Часть 23 см. РЖХим, 1958, 44926.
Т. Сабурова

48524. **Оценка качества плодов до и после перевозки морем. Возможность количественного определения летучих восстанавливающих веществ. Хасэгава, Курамоти** (Hasegawa Y., Kuramochi Y.), Тэцудо гидзюцу кэнкю сирё, J. Railway Engng Res., 1957, 14, № 5, 247—253, 202 (японск.; рез. англ.)

Исследована пригодность применения колич. определения летучих восстанавливающих в-в (ЛВВ), выделяемых плодами, для оценки их качества. ЛВВ связывают щел. р-ром $KMnO_4$ и определяют йодометрич. титрованием. Кол-во ЛВВ, выделяемых яблоками, грушами и персиками при 10, 25 и 30°, возрастало с увеличением длительности и т-ры хранения.
Из резюме авторов

48525. **Калифорнийский метод стерилизации чернослива. Стефанович** (Kaliforniski postupak sterilizacije suvih šljiva. Stefanović Ratimir), Tehnika, 1957, 12, № 11, Prehranbena ind., 11, № 11, 169—172 (сербо-хорв.; рез. англ.)

В связи с большим кол-вом чернослива, экспортируемого из Югославии, и необходимостью обеспечения его высокого качества целесообразны модернизация технологии сушки и внедрение новейшего оборудования для дальнейшей его обработки наподобие применяемых в Калифорнии. Из резюме автора

48526. **Химизм неферментативного потемнения. Часть 1. Реакции между аминокислотами, органическими кислотами и сахарами в высушенных при замораживании абрикосах и персиках. Анет, Рейнолдс. Часть 2. Некоторые кристаллические продукты взаимодействия аминокислот с моносахарами. Анет** (Chemistry of non-enzymic browning. 1. Reactions between amino acids, organic acids, and sugars in freezedried apricots and peaches. Anet E. F. L. J., Reynolds T. M.), 2. Some crystalline amino acid-deoxy-sugars. Anet E. F. L. J.), Austral. J. Chem., 1957, **10**, № 2, 182—192; 193—197 (англ.)

Абрикосовое и персиковое пюре после хранения в течение 4—16 месяцев при 25° и относительной влажности воздуха 70% содержали следующие соединения: 11 различных соединений типа 1-(N-аминокислота)-1-дезоксифруктоза, следы двух соединений типа 2-(N-аминокислота)-2-дезоксиглюкоза, 9 побочных продуктов неизвестного строения, образованных р-цией между глюкозой и аспаргиновой к-той, глюкозой и аспаргином, три соединения, образованные NH_3 и глюкозой, два ряда моноэфиров сахарозы, глюкозы, фруктозы и яблочной к-ты, следы моноэфира сорбита и яблочной к-ты и моноэфира некоторых сахаров и лимонной к-ты. Взаимодействием глицина с глюкозой, фруктозой и ксилозой получены кристаллич. 1-дезокси-1-глицино-d-фруктоза и 2-дезокси-2-глицино-α-d-глюкоза. Глюкоза и β-аланин дали 1-β-аланино-1-дезокси-d-фруктозу. Из резюме авторов

48527. **Влияние приправ на развитие *Aspergillus niger* в маринаде из плодов манго. Ананд, Джохар** (Effect of condiments on the control of Aspergillus niger in mango pickle. Anand J. C., Johar D. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 8, 370—373 (англ.)

В пульпу плодов манго, помещенную в бутылочки, вносили *Aspergillus niger* (10 000 спор на 1 *г*), закупоривали и хранили в темноте при 26—28°. Изучено влияние масла асафетиды (*Ferula assafoetida*), горчичного масла, чеснока, зеленого имбиря, морской соли, семян аниса, черного перца, тмина, красного стручкового перца, корицы, гвоздики, шамбалы, куркумы. Большинство пряностей оказывает незначительное влияние или совсем не влияет на развитие плесени. Корица и гвоздика угнетают рост плесневых грибов; соль, не оказывавшая самостоятельного влияния, усиливает их консервирующее действие. В. Грживо

48528. **Повышение качества и стойкости очищенного картофеля. Андерсон, Запсалис** (Technique ups quality, shelf-life of pre-peeled potatoes. Anderson E. E., Sapsalis C.), Food Engng, 1957, **29**, № 2, 114—116 (англ.)

Картофель для жарения в виде столбиков размером 12,7 × 12,7 × 50,8 — 76,2 *мм* для предохранения от потемнения погружали на 30 сек. в р-р бисульфита натрия или на 60 сек. в р-р аскорбиновой к-ты и упаковывали (под вакуумом или без вакуума) в пакеты из полиэтилена или крайовака. Последние после упаковки погружали на мгновение в водяную баню при 121° для уплотнения пленки. Пакеты из полиэтилена оказалось малопригодными. Картофель, обработанный р-ром SO_2 в конц-ии 600—2000 *мг/л*, упакованный в пакеты из крайовака с применением вакуума, хорошо сохранялся в течение 10—16 дней при 2—4°, а картофель, обработанный в 1—3%-ном р-ре аскорбиновой к-ты,— в течение 10—13 дней. Отмечается, что упаковка под вакуумом позволила уменьшить дозировку SO_2 в р-ре в 5 раз по сравнению с дозировкой, которая обычно применяется при упаковке очищ. картофеля без вакуума (10 000 *мг/л* SO_2). Замена бисульфита натрия аскорбиновой к-той в качестве средства против потемнения устраняет жалобы потребителей на привкус остаточного SO_2 в продукте и исключает разрушение витамина B_1. В. Грживо

48529. **Влияние предварительной обработки сырья на впитываемость масла при обжаривании. Мальский А. Н.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 6

Установлено, что бланширование в кипящей воде в течение 3 мин. уменьшает на ~10% способность баклажанов впитывать масло. Замораживание и подсушивание не влияют на нее. Замораживание или подсушивание моркови увеличивает поглощение масла в ~4 раза, бланширование не изменяет его. Г. Н.

48530. **Потемнение вареного картофеля: возможное участие полифенолов. Хантер, Хейслер, Сичилиано, Тредуэй, Вудуорд** (After-cooking discoloration of potatoes: possible involvement of polyphenolic constituents. Hunter Ann S., Heisler E. G., Siciliano J., Treadway R. H., Woodward C. F.), Food Res., 1957, **22**, № 6, 648—657 (англ.)

Двумерной хроматографией на бумаге выделены и изучены полифенольные соединения, содержащиеся в образцах картофеля, темнеющего после варки. Как правило, темнеющие и нетемнеющие образцы картофеля содержат одинаковое кол-во полифенолов и, в частности, хлорогеновой к-ты, которая является главным полифенольным соединением картофеля. Возможно, что потемнение вареного картофеля связано с присутствием полифенолов, однако склонность картофеля к потемнению не связана с их колич. содержанием и конц-ией в картофеле хлорогеновой к-ты. Т. Сабурова

48531. **Пригодность для переработки некоторых сортов алычи** (*Prunus cerasifera*. **Муравский, Вилох** (Die Eignung einiger sorten der Kirschpflaume (*Prunus cerasifera*) für die Verwertung. Murawski H., Wieloch E.), Flüssiges Obst, 1957, **24**, № 11, 11—14 (нем.)

Изучена пригодность алычи для изготовления компотов и мармелада; некоторые из испытанных сортов могут быть рекомендованы для домашнего консервирования. Промышленное использование алычи может быть с успехом осуществлено для произ-ва мармеладов. Рекомендуют культивирование сортов Фертилия, Церес и Анатолия. В. Грживо

48532. **Консервирование и замораживание плодов и овощей. Диккинсон** (Fruit and vegetable canning and freezing. Dickinson Denis), Food Manufacture, 1958, **33**, № 2, 65—68 (англ.)

Обзор достижений 1957 г. в области консервирования и замораживания плодов и овощей. Приведены данные по изучению изменения хим. состава при созревании и хранении зеленого горошка; изучены вопросы, связанные с изменением окраски зеленых овощей при их консервировании и с искусств. подкрашиванием консервов; значение инактивации ферментов при замораживании и консервировании растительного сырья и влияние остаточной активности ферментов на изменение продуктов при их хранении. Описаны опыты по применению низина для понижения термоустойчивости микроорганизмов при стерилизации консервов. Разработаны вопросы удаления и очистки сточных вод консервных з-дов. Т. Сабурова

48533. **Консервирование спаржи. Крусс** (Asparagus canning. How the crop is handled in California. Cruess W. V.), Food Manufacture, 1958, **33**, № 2, 57—61 (англ.)

Описана технология консервирования спаржи в Калифорнии. Особенностью произ-ва являются первичная обработка спаржи на полевой станции и охла-

дение водой до 4° после укладки спаржи в ящики весом нетто 25 *кг*. Отходы при консервировании спаржи составляют 40—60%. Рассмотрены виды порчи консервированной спаржи: потемнение кончиков спаржи; образование желтых восковидных кристаллов; бактериологич. порча консервов, вызванная развитием термофильных микроорганизмов. Т. Сабурова

48534. **Изучение консервированной зеленой спаржи. I. Количественный анализ растворимых соединений спаржи с точки зрения влияния сезона сбора, величины побегов и распределения по длине побега. II. Влияние хранения спаржи перед переработкой и режима бланширования на химический состав спаржи. Дейм, Чичестер, Марш** (Studies of processed all-green asparagus. I. Quantitative analysis of soluble compounds with respect to strainand harvest variables, and their distribution within the asparagus spear. II. The effect of post-harvest storage and blanching variables upon the chemical composition of processed asparagus. Dame C., Jr, Chichester C. O., Marsh G. L.), Food Res., 1957, **22**, № 6, 658—672, 673—681 (англ.)

I. Изучено содержание в спарже растворимых сухих в-в, к-т, рутина, аскорбиновой к-ты (I), в-в, дающих р-цию Фолина — Дениса. Найдено, что содержание этих в-в, I и рутина возрастает с увеличением длины побегов и уменьшением их диаметра, общая кислотность спаржи повышается с увеличением длины и не зависит от диаметра. Анализ поперечных срезов спаржи показал, что кол-во рутина, **I**, в-в, дающих р-цию Фолина — Дениса, и к-т возрастает от основания к верхушке побега.

II. Опытные образцы спаржи хранили до переработки 0—50 час. на солнце, при 17° и низкой относительной влажности воздуха, во влажной атмосфере с периодич. опрыскиванием водой. Бланшировали спаржу 1—3 мин. влажным паром или 3 мин. в кипящей воде. При хранении спаржи до переработки уменьшается содержание в ней I и в-в, дающих р-цию Фолина — Дениса, и увеличивается содержание к-т. При бланшировании спаржи в воде уменьшается содержание рутина, I и в-в, дающих р-цию Фолина — Дениса, соответственно на 22, 24, 24%; несколько понижается титруемая кислотность. Бланширование паром не влияет на содержание указанных в-в.

Т. Сабурова

48535. **Возможности производства плодовых концентратов в Чехословакии. Швабенский** (Možnosti výroby ovocných koncentrátů v ČSR. Švábenský O.), Průmysl potravin, 1957, **8**, № 11, 590—594 (чешск.)

48536. **Влияние качества сырья и технологического режима на качество томатного пюре. Аугустин, Чундерликова** (Vplyv suroviny a technologického postupu na kvalitu rajčiakového pretlaku. Augustín V., Cunderlíková M.), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 12, 715—723 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для изучения цвета пюре рекомендуют исключить предварительное нагревание томатной массы перед протиранием, что также улучшает вкус продукта и повышает содержание в нем каротина. При достаточно окрашенном сырье, после первой протирочной машины массу пропускают через непрерывнодействующий пресс для повышения содержания экстрактивных в-в и каротина, но в этом случае необходимо предварительное нагревание массы. Сгущение пюре под вакуумом является одной из причин понижения его качества; рационально после мойки выдерживать томаты для стекания воды.

Из резюме авторов

48537. **Фоторефрактометр для автоматизации процесов контроля. Дикий Б. Ф., Иващенко Б. П.,** Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 9, 1124—1125

Описан рефрактометр для автоматич. контроля процесса упаривания томатной массы. Свет от 6-вольтовой электролампы накаливания мощностью 21 *вт* фокусируется тремя линзами и, проходя через трубку длиной 350 *мм*, снабженную кольцевыми диафрагмами диам. 3 *мм*, поступает в призму, погруженную в исследуемый р-р. Угол падения пучка на грань призмы подбирается так, что при заданной конц-ии р-ра пучок испытывает полное внутреннее отражение в р-р. При выходе из р-ра поступает в светопровод (стеклолитовый стержень) и затем в 19-тикаскадный фотоумножитель LS. Ток фотоумножителя измеряется зеркальным гальванометром. При определенном угле поворота зеркальца гальванометра отраженный от него пучок приводит в действие фотореле, автоматически регулирующее технологич. процесс. В. Лыгин

48538. **Метод обнаружения яичек и личинок дрозофилы. Гейсман, Гулд** (A method for the detection of Drosophila fly eggs and larvae. Geisman J. R., Gould W. A.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 4, 1097—1100 (англ.)

Проверены шесть различных методов определения присутствия яичек и личинок дрозофилы в различных томатопродуктах. Быстрые и надежные результаты дает стереоскопич. микроскопирование в УФ-свете предварительно отфильтрованного и промытого водою образца. Яички и личинки дрозофилы дают четкую бело-голубую флуоресценцию. Определение занимает 20—30 мин. Сравнение метода с официальным, принятым в США, показывает его преимущество. Т. С.

48539. **Автоматическая установка для деаэрации и пастеризации плодоягодных соков. Залецкий В. Н., Шабалина Н. С., Яркина А. Ф.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 14—17

Описана установка для удаления воздуха из сока с помощью вакуума до 735 *мм* ртутного столба, мгновенной его пастеризации при 95° в течение 36 сек. и охлаждения до т-ры на 3—4° выше т-ры хладоагента. Производительность установки до 2000 *л* виноградного сока в час. Приведена схема установки. Г. Н.

48540. **Охлажденный сок.**— (Chilled juice.—), South. Dairy Prod. J., 1957, **62**, № 6, 86, 88—90, 92, 94, 96, 98—99 (англ.)

В последние годы в США получил распространение натуральный свежеотжатый охлажденный апельсиновый сок, предназначенный для немедленного употребления, расфасованный в бутылки или бумажные пакеты. Т. Сабурова

48541. **Неферментативное потемнение пюре из овощной фасоли. II. Изучение потемнения при нагревании плодовой ткани, обработанной ацетоном. Розман, Ливингстон, Эсселен** (Nonenzymatic discoloration of green bean purée. II. Studies on the thermal discoloration of acetone-extracted tissue. Roseman A. S., Livingston G. E., Esselen W. B.), Food Res., 1957, **22**, № 6, 542—552 (англ.)

Показано, что причиной потемнения пюре не являются в-ва, растворимые в воде, спирте, эфире или ацетоне, темнеет сама ткань плодов. Потемнение наиболее интенсивно при содержании в пробе 50—80% сухих в-в при pH > 4. Минимальное потемнение наблюдается при pH 4. При pH < 4 ткань приобретает при нагревании красный оттенок, независимо от природы добавленной к-ты, при pH > 4 — коричневый. Хроматографией на бумаге установлено, что покраснение ткани фасоли при нагревании с к-той обусловлено присутствием двух пигментов: дельфинидина и цианидина, образующихся в равных конц-иях. Потемнение образца при нагревании с дистиллирован-

ной водой указывает на присутствие в ткани фасоли бесцветных лейкоантоцианидинов, экстрагируемых горячей 2%-ной муравьиной к-той или горячим метанолом. Первые признаки покраснения обнаруживают при нагревании образца при 100° через 8 мин., при 110° через 5 мин., при 121° через 4 мин. Часть I см. РЖХим, 1956, 14792. Т. Сабурова

48542. **О возможности использования высокочастотного вибратора для мытья овощей и картофеля. Буренков Н. А.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 17—18

Проведены опыты мойки свеклы с использованием вибробулавы, выпускаемой Ярославским з-дом «Красный маяк». На вал ротора электродвигателя насажен эксцентрик, возбуждающий колебания. За счет этих колебаний свекла полностью отмывается от грязи за 1 мин. Г. Н.

48543. **Развитие цельномолочной промышленности. Шлионский Д.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 1, 9—13

48544. **Аскорбиновая кислота в молоке. Черутти** (In tema di rapporti fra acido L-ascorbico. Vitamina C, e latte: di una recente applicazione collegata all'influenza asiatica e di un grosso studio di Goded y Mur. Cerutti Giuseppe), Latte, 1957, **31**, № 11, 741—742 (итал.)

Рассмотрена работа, выполненная в 1956 г. в лаборатории гигиены в Сарагоссе. Приведены данные о содержании *l*-аскорбиновой к-ты через 24, 48 и 72 часа в молоке, подвергавшемся различным условиям обработки и хранения, а также данные о влиянии H_2O_2 на содержание *l*-аскорбиновой к-ты. Т. Добрынина

48545. **Нестойкость молока и его витаминов. Лангле** (La fragilité du lait et de ses vitamines. Langlet J.-H.), Techn. lait., 1957, **13**, № 218, 23—26 (франц.)

Обзорная статья о разрушении витаминов в молоке под влиянием света. Библ. 22 назв. В. Никонова

48546. **Значение холода для сбора, производства, консервирования, созревания и распределения молока и продуктов сыроварения. Часть I. Лаццарини** (Il freddo nella raccolta, nella produzione, conservazione, stagionatura e distribuzione del latte e dei prodotti caseari. Parte I. Lazzarini Paolo), Freddo, 1957, **11**, № 5, 7—9 (итал.)

Обзорная статья по материалам VI Национального конгресса по холодильному делу, происходившего в Падуе 31 мая — 2 июня 1957 г. Т. Д.

48547. **Охлаждение молочных продуктов. Симидзу.** Рэйто, Refrigeration, 1957, **32**, № 351, 31-34 (японск.)

Обзорная статья. А. П.

48548. **Условия эффективной работы пластинчатых пастеризационных установок. Барановский Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 5, 27—30

48549. **Автоматический контроль работы пастеризаторов. Ноздрин Н.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 6, 34—35

Описание схемы контроля режима работы пастеризаторов «Альфа-Лаваль» приборами отечественного произ-ва (московского з-да «Манометр»). А. П.

48550. **Непрерывная стерилизация в бутылках. Кондр** (Kontinuální sterilace v lahvích. Kondr Josef), Prumysl potravin, 1957, **8**, № 5, 265—266 (чешск.)

Краткое описание непрерывнодействующих стерилизаторов для молока в бутылках. Приведены рисунки и схемы стерилизаторов французской, голландской и бельгийской фирм. Голландской фирмой Stork создана конструкция непрерывнодействующего стерилизатора для сгущенного молока без сахара в жестяных банках; стерилизатор пригоден для стерилизации других пищевых продуктов — мяса, рыбы, овощей, плодов — при 100°—121°. В. Гживо

48551. **Стерилизация молока в бутылках в ящичном стерилизаторе. Ло** (De bereiding van gesteriliseerde flessenmelk in steriliseerkasten. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1956, 62, № 19, 387—389 (голл.)

Охлаждение бутылок с молоком в ящичном стерилизаторе (С) производят орошением водой, нагретой до 95°, одновременно снизу в С подают холодную воду через перфорированную трубу. Применение нагревателя емк. 45 *л*, нагревающего воду острым паром до 90°, и насоса для орошения С (10 *л/мин*) обеспечивает высокую производительность С. К. Герцфельд

48552. **Витаминизация молока ультрафиолетовыми лучами или добавлением витаминов. Пиц** (Milchvitaminisierung durch UV-Strahlen oder Zusatzverfahren. Pietz P.), Dtsch. Milchwirtsch., 1957, **4**, № 5, 108—109 (нем.)

Описание аппарата для витаминизации молока (ВМ) УФ-лучами с 12 излучателями, длиной 2 *м*, производительностью 2000—2500 *л/час*. Аппарат соединен с пластинчатым пастеризатором. Изменения вкуса молока не наблюдается. Приведена методика ВМ добавлением чистого витамина D_3 в кол-ве 1000 м. е./1 *л* молока. 1 *л* приготовленного молочного концентрата витамина D_3 (в 4 *л* молока вносят 20 *мл* р-ра витамина D_3) перемешивают в течение 10—20 мин. с 1000 *л* молока. Р. Красова

48553. **Исследование бактериальной обсемененности молока. Дронов И.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 1, 38

Сравнительная оценка питательных сред — мясопептонного агара (МА) и агара с гидролизованным обезжиренным молоком (АОМ), проведенная на 108 пробах молока, показала, что АОМ значительно полнее характеризует микрофлору молока (среднее число колоний в 1 *мл* молока на МА 1634 тыс., на АОМ 4283 тыс.); приготовление его несложно и дешево. А. Прогорович

48554. **О свертывании молока в кофе. Зён** (Über das Gerinnen der Milch im Kaffee. Söhn Gerhart), Milchwissenschaft, 1957, **12**, № 10, 382—384 (нем.; рез. англ.)

Проверено предположение о том, что добавленные в кофе свежее или сгущенное молоко или сливки свертываются от воздействия на них к-ты кофе. Настой кофе сорта Кения А с pH 5,13 при т-ре 65—100° смешивали со сливками (10%) с pH 6,52 при т-ре 4—22°. pH смеси настоя и молока был 5,50—5,87, но свертывания сливок не наблюдалось. Аналогичные результаты получены при добавлении молока с pH > 6,0 к настою. При вливании конц. настоя (10 *г* кофе на 100 *мл* воды) с pH 4,95 при 100° в молоко с pH 6,18 при 4° наблюдали явное свертывание, при вливании того же настоя при 90° в молоке при 17° коагуляции не происходило. Установлено, что причиной коагуляции молока не может быть к-та кофе, тем более, что при обжаривании кол-во хлорогеновой к-ты зерен (6,3—7,7%) снижается на ~50%. В. Гурин

48555. **Точность метода Гербера. Шнейдер** (Considerazioni e dati sulla precisione del metodo Gerber. Schneider Karl), Latte, 1957, **31**, № 7, 498—500 (итал.)

Рассмотрены основные ошибки при определении жира в молоке, связанные с точностью градуировки пипеток и бутирометров, скоростью вращения центрифуги, точностью измерения объема молока, H_2SO_4, амилового спирта и техникой исполнения анализов. Ошибка составляет в общем итоге ±0,1%. А. Марин

48556. **Применение 2,3,5-трифенилтетразола для обнаружения антибиотиков в молоке. Нил, Кальберт** (L'uso del cloruro di 2,3,5 trifeniltetrazolio come rivelatore di sostanze antibiotiche nel latte. Neal C. E., Calbert H. E.), Latte, 1957, **31**, № 7, 475—476 (итал.)

Пробы молока засевали чистыми культурами *Streptococcus thermophilus* и молочнокислыми бактериями, оставляли на 2 часа на водяной бане при 37°, затем добавляли 0,3 *мл* водн. р-ра хлорида 2,3,5-трифенилтетразола (25 : 1) и оставляли при той же т-ре еще на 30 мин., после чего сравнивали с контрольными пробами. Пробы, оставшиеся белыми или менее окрашенными в розоватый цвет, чем контрольные, считали содержащими антибиотики. Применяя *S. thermophilus*, обнаружили 0,04 м. е. пенициллина, 0,2 γ ауреомицина, 0,25 γ террамицина и 4 γ стрептомицина в 1 *мл* молока; с молочнокислыми бактериями обнаружили те же антибиотики в кол-ве соответственно 0,3 м. е., 0,3 γ, 1 γ и 0,6 γ в 1 *мл* молока. А. Марин

48557. **Определение металлов и металлоидов в молочных продуктах.** **П ь е н** (Le dosage des métaux et des métalloides dans les produits laitiers. (Un nouvel appareil pour la minéralisation sulfonitrique). P i e n Jean), Lait, 1957, 37, № 363—364, 147—153 (франц.)

Предложен усовершенствованный прибор для минерализации органич. в-в серной и азотной к-тами, состоящий из 3 ч., соединенных стандартными шлифами: колбы для сжигания, резервуара для конденсации летучих в-в, которые можно при помощи крана переводить в колбу, и холодильника. Устройство прибора позволяет вносить HNO_3 непрерывно по каплям, при непрекращающемся сильном кипении р-ра, поэтому обесцвечивание р-ра достигается в 4—5 раз быстрее, чем при сжигании в открытых колбах. Экономия добавляемых окислителей составляет 10—50%. Н. Брио

48558. **Рефрактометрическое определение казеина.** **Х а н с с о н** (Bestämning av kasein med hjälp av refraktometer. H a n s s o n E g o n), Svenska mejeritidn., 1957, 49, № 19, 277—279 (шведск.)

В две центрифужные пробирки с 10 *мл* молока наливают: в 1-ю 1 *мл* 1 н. NaOH, во 2-ую 1 *мл* р-ра $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (181 *г/л*), центрифугируют 5 мин. при 10 000 об/мин и отделяют в 1-й сыворотку А от жира, а во 2-й сыворотку Б от выпавших казеина и жира. Содержание казеина в *г*/100 *мл* молока $p = D \times (c - k \times f)$, где f — жирность молока в *г*/100 *мл*, c и k — константы ($k = 0{,}0006$; $c = 0{,}1890$), $D = B - A + 2{,}8$. К. Герцфельд

48559. **Производство и хранение творога в Германии.** **С л а в я н о в В., П о п о в А.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 1, 44—45

Обзорная статья. Библ. 5 назв. А. П.

48560. **Изменение качества сухого цельного молока и упаковка в газовой среде.** **М а р к у с** (Om gaspakning. En oversigt over omdannelser i sødmaelkspulver og gaspakning i teori og praksis. M a r c u s F r a n z R.), Nord. mejeri-tidsskr., 1955, 21, № 10, 146—150 (датск.; рез. англ.)

Рассмотрены возможные изменения качества при хранении сухого цельного молока, сферич. частицы которого имеют воздушную полость, с точки зрения повышения его стойкости в хранении и изыскания более эффективных способов упаковки, в частности упаковки в инертном газе. Автор считает, что для сухого цельного молока, частицы которого не имеют воздушной полости, а также сухого обезжиренного молока упаковка в условиях газовой среды не целесообразна. Л. Кондратьева

48561. **Производство мороженого.** **К л а р к** (Ice cream manufacture. C l a r k e F r a n k J.), Dairy Inds, 1957, 22, № 4, 333—335 (англ.)

Обзор развития произ-ва мороженого в Англии за 1936—1957 гг. М. Б.

48562. **Применение плодов и орехов для производства мороженого.** **Р и с** (Survey of fruit and tree nut use gy frozen dessert manufacturers. R e e s e R o b e r t B.), Market. Res. Rept. U. S. Dept Agric., 1956, № 146, 1—32 (англ.)

Обзор ассортимента плодов и орехов, употребляемых в США для произ-ва мороженого, шербета и напитков, употребляемых со льдом. На первом месте стоит потребление земляники (36,4%), затем апельсинов (20,4%), персиков (11,4%), черешни (7,5%) и ананасов (6,0%). 80% указанных плодов употребляют в замороженном виде. Из орехов на первом месте стоит потребление пекана (45% от общего кол-ва потребляемых орехов). Т. Сабурова

48563. **Бактериологический контроль производства мороженого.** **Л е з н и к А.,** Молочн. пром-сть, 1958, № 1, 36—37

Проверено в течение 5 лет (1952—1956 гг.) соответствие мороженого требованиям ГОСТ 119-52 по бактериологич. показателям. В 79,2% случаев мороженое оказалось стандартным по кол-ву колоний в 1 *мл* (⩽ 250 тыс.) и в 55,5% — по титру кишечной палочки. Бактериологич. исследование в процессе произ-ва мороженого на Макеевском молочном з-де показало, что наибольший рост кол-ва микроорганизмов (в 3 раза) наблюдается при прохождении смеси через гомогенизатор. При закалке смеси кол-во бактерий несколько уменьшается. А. Прогорович

48564. **Химический и биологический способы сквашивания сливок при производстве кислосливочного масла.** **Л а п ш и н а А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 40—42

Сравнительное исследование кислосливочного масла, выработанного из сливок, заквашенных 1% молочнокислой закваски, и из сливок, сквашенных хим. способом с добавлением 0,002 *г* диацетила и 0,615 *мл* молочной к-ты на 1 *кг* высокожирных сливок, показало, что различные способы сквашивания не оказывают существенного влияния на состав, хим. свойства и структуру масла. При биологич. способе сквашивания сливок получается масло более приятного вкуса и аромата, чем при химическом; диацетил в нем сохраняется значительно дольше. Эти преимущества масла биологич. сквашивания наблюдаются в течение ~ 6—8 месяцев при т-ре хранения −3, −10°, а затем в связи с более интенсивным развитием порока салистости оно уступает по качеству маслу, полученному из сливок хим. способа сквашивания. Способы сквашивания сливок не влияют на стойкость масла при плюсовых т-рах хранения. А. Прогорович

48565. **Полугерметический очиститель для сливок.** **К у д р и Ф.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 8, 22

Описание устройства полугерметич. очистителя для сливок с повышенной кислотностью, позволяющего перерабатывать на поточной линии все поступающее на з-д сырье. Очиститель изготовлен из сепаратора марки МС-1 путем некоторых конструктивных изменений барабана. А. П.

48566. **Потери жира при пастеризации сливок.** **Н и л с е н** (Plant clinic. N i e l s e n V. H.), Amer. Milk Rev., 1957, 19, № 4, 86, 88 (англ.)

При замене на маслобойном з-де змеевикового пастеризатора сливок трубчатым обнаружено повышение потерь жира с пахтой. Потери жира при жирности сливок 40% стали достигать 1,8—1,9% от всего жира вместо обычных 1,2%. Микроскопич. исследования показали, что это связано с увеличением числа мелких жировых шариков. Дробление жировых шариков происходит в центробежном насосе (3450 об/мин), подающем молоко через фильтры в сепараторы, и при рециркуляции подогретых сливок. Предложено: уменьшить число оборотов центробежного насоса; уменьшить скорость прохождения сливок через пастеризатор, чтобы избежать рециркуляции; использовать сливки, содержащие менее 35—38% жира. А. К.

48567. Производство масла новым способом. Марьинский А., Молочн. пром-сть, 1957, № 5, 44—46

Описание процесса произ-ва масла непрерывно-поточным способом, называемым «Золотой поток», разработанным американской фирмой Буррел. А. П.

48568. Структура масла на основании изучения микротомных срезов. Гавель (Die Butterstruktur auf Grund von Beobachtungen an Mirkotomschnitten. Gavel Lotte von), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1956, **104**, № 1, 1—21 (нем.)

Приведены результаты изучения микротомных срезов кислосливочного масла. Воздушные пустоты, встречающиеся в масле, значительно превосходят по величине жировые шарики и капельки влаги и имеют размеры 0,01 и 0,1 *мм*. Капли влаги на срезах не постоянны по величине, они увеличиваются или уменьшаются в зависимости от метода приготовления срезов. В недостаточно запрессованном или крошливом твердом масле около мелких капель находятся каналы и трещины, по которым может проникать влага. Жировые шарики, просмотренные в обезвоженных препаратах, находятся в рыхлом состоянии. Между ними расположены зоны бесструктурного жира. Жировые шарики не связаны со свободным жиром. Только в сильно переработанном масле находятся большие жировые образования. Кристаллы жира ясно видны на препаратах. Структура отдельных проб масла различна и является характерной для отдельных з-дов. Приведены микрофотографии. В. Фавстова

48569. Дальнейшее усовершенствование поточного способа производства сливочного масла. Титов А. И., Влодавец И. Н., Сб. реф. научн. работ. Всес. н.-и. ин-т маслодельн. и сыродельн. пром-сти, 1957, вып. 4, 3—8

Для получения масла оптимальной консистенции молочный жир следует охлаждать в поточном охладителе до т-ры, лежащей ниже точки затвердевания жира. При более высокой т-ре образуются крупные кристаллич. агрегаты, что обусловливает крошливость, мучнистость и рыхлость масла. Эффективная вязкость охлажд. жира по консистометру Гепплера (при 12°) должна составлять 20—35 млн. *спуаз*. Масло с меньшей вязкостью имеет мягкую, слабую консистенцию, с бóльшей вязкостью — твердую, колющуюся и слоистую консистенцию. Консистенцию слоистого, колющегося масла можно улучшить дополнительной механич. обработкой, приводящей к частичному разрушению кристаллизационных структур и снижению эффективной вязкости. Из резюме авторов

48570. Новый современный молочный завод в Варезе.— (Il nuovo moderno stabilimento della «industria casearia prealpi» di Varese.—), Freddo, 1956, **10**, № 5, 5—10 (итал.)

Описание планировки помещений и цехов, оборудования и технологии произ-ва масла на новом автоматизированном з-де. Н. С.

48571. Пути типизации производства сыра. Дилалян З., Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 22—24

Обзорная статья. А. П.

48572. Теория фосфоамидазного действия сычужного фермента на казеин. Дьяченко П., Молочн. пром-сть, 1957, № 9, 33—35

Исследованиями процесса сычужной ферментации казеина (I) установлено, что при превращении его в параказеин (II) в момент сычужного свертывания молока не происходит глубоких хим. изменений молекулы I. Мол. вес. II почти равен мол. весу исходного I (30 000 и 32 000 соответственно). Изучение кислотных и щел. свойств I и II показало, что в II имеются дополнительные функциональные ионогенные группы: щел. группы диаминокислот, вызывающие смещение изоэлектрич. точки II до pH 5, и гидроксильные группы остатков фосфорной к-ты, обусловливающие повышенную чувствительность II к Ca-ионам. Химизм процесса сычужной ферментации I следует рассматривать как гидролиз фосфоамидных связей (O—P—N) молекулы I при превращении его в II. Резюме автора

48573. Регулирование жирности смеси для сыра. Мачтин Д., Молочн. пром-сть, 1957, № 7, 23—24

Рекомендуется регулирование жирности смеси на основании данных анализа сыра после прессования. Приведены примеры расчетов. А. П.

48574. Влияние отдельных видов соли на качество сыров рассольного типа. Магакян А. Т., Тр. Арм. н.-и. ин-та животноводства и ветеринарии, 1957, 2, 193—196 (рез. арм.)

Испытаны рассолы из каменной нахичеванской и выварочной славянской солей. Установлено, что не наблюдается существенной разницы в органолептич. показателях сыров, созревавших и хранившихся в этих рассолах. Поверхность сыров, созревавших в рассоле из выварочной соли, относительно мягче, но без ослизнения и растворения. В результате взаимодействия с сыром pH рассолов снижается до уровня, близкого к pH сыра. Сдвиг pH тем интенсивнее, чем свежее сыр. Вследствие накопления в рассоле растворимых в-в сыра увеличивается его буферная емкость и возрастает стабильность величины pH рассола, что способствует сохранению качества сыра и рассола. При ослизнении сыра в рассоле с нормальной конц-ией соли следует повысить активную кислотность последнего. Из резюме автора

48575. Швейцарский сыр из пастеризованного молока в весенний период года. Агабабян А. А., Изв. АН АрмССР. Биол. и с.-х. н., 1957, **10**, № 5, 69—76 (рез. арм.)

Разработана технология произ-ва швейцарского сыра из пастеризованного молока в весенний период года. Установлено, что пастеризация молока с последующим добавлением чистых культур, $CaCl_2$ и желатины приближает технологич. свойства сырья к свойствам сырого молока 2-й группы. Оптимальная доза чистых культур для пастеризованного молока зоны Калининского сыроваренного з-да (АрмССР) 0,50%, $CaCl_2$ 25,1—30 *г* на 100 *кг* молока. Для сыров из пастеризованного молока рекомендуется сократить срок пребывания в промежуточном подвале до 1—3 дней вместо принятых 14—28 дней для сыров из сырого молока; повысить т-ру в бродильном подвале до 24—28° при относительной влажности воздуха 90—92%. Пастеризация молока сокращает срок созревания швейцарского сыра на ~1—1,5 месяца и повышает выход зрелого сыра в среднем на 3,12% в весенний период. По резюме автора

48576. Возможность применения ультразвука в молочной промышленности. Тоблер (Possibilités d'emploi des ultrasons en industrie laitière. Tobler F. R.), Techn. lait., 1957, **13**, № 219, 10—12 (франц.)

При обработке однодневного сыра чеддер, или сыра непосредственно из-под пресса, весом 500 *г* ультразвуком частотой в 400 000 *гц* (пьезоэлектрич. элементы — кристаллы кварца; промежуточная среда — трансформаторное масло) сыр созревал вдвое быстрее необработанного; содержание глутаминовой к-ты и лейцина было выше в обработанном сыре. Замена кристаллов кварца пластинками титаната бария (без промежуточной среды) ускорила созревание сыра на 33%. Обработка 3 985 образцов молока ультразвуком при различных условиях лишь в 5 случаях привела к гомогенизации молока и сопровождалась образованием неприятного привкуса. В. Никонова

48577. Модификация технологии производства сыра чеддер и ее влияние на некоторые физические и химические свойства готового сыра. Бартон (A modi-

fication of the cheddar cheese process. Barton L. B.), Milk Prod. J., 1957, 48, № 11, 11—12, 39—41 (англ.)

Температура второго нагревания при выработке чеддера из пастеризованного молока в контрольных варках доводилась до 39° за 30 мин., а в опытах — до 35,5° за 50 мин. Установлено, что от внесения фермента до начала дробления сырной массы, т. е. до нарастания кислотности сыворотки до 44° Тернера, в среднем потребовалось времени в контрольных варках 4 часа 43 мин., в опытных — 3 часа 47 мин. Из 6 опытных партий сыра в 4 случаях отмечен слабовыраженный горьковатый привкус, и в одном — кисловатый. Г. Титов

48578. **Производство сыра высокого качества. Герден** (Cheese-making practice with an eye to quality. Gurden Arthur W.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, 10, № 2, 51—54 (англ.)

Рассмотрены факторы, влияющие на качество твердых сыров на различных стадиях произ-ва и созревания на примере современной технологии чеширского сыра (разновидность сыра чеддер в Англии). Отмечено значение высокого качества молока и правильного приготовления и употребления активной закваски, свободной от бактериофага. Закваску вносят в молоко, подогретое до 30° в кол-ве 1—1,5%, стандартный сычужный фермент 0,5 *л* на 2000 *л*. Указаны оптимальные условия созревания сыра. М. Бенсон

48579. **Сыр камамбер. Альба** (Le camembert. Alba F.), Ind. laitière, 1957, № 127, 80—83 (франц.)

Обзор развития произ-ва сыра камамбер во Франции и описание технологии. А. Г.

48580. **О созревании и хранении сыров. Фремон** (Sulla maturazione e la conservazione dei formaggi. Freymond Louis), Latte, 1957, 31, № 12, 845—846 (итал.)

Обзорная статья. Т. Д.

48581. **Обработка мелких сыров на складе (из дискуссии по докладу профессора Пельтола на XIV Конгрессе работников молочной промышленности скандинавских стран). Хильдебрант** (Behandling af mindre oste på ostelageret. Opponentinnlegg på den XIV Nordiske Meierifolk-Kongress. Hildebrandt A.), Meieriposten, 1956, 45, № 34, 676—681 (норв.)

Проблема складской обработки сыров весом 1—1,5 *кг* в Дании осложнилась запрещением применять для обработки корки сыров минер. масла, признанные в ФРГ, США и Англии вредными для здоровья человека. По той же причине запрещены шведские препараты «нипагин», «богомольд» и аммонийные соединения типа «родалон», последние даже в качестве дезинфицирующих в-в. Помимо того, долголетний опыт показал приспособляемость плесневых грибов к хим. в-вам. Приведены результаты изысканий новых фунгицидных покрытий для сыра. Облучение УФ-лучами в производственных условиях мало пригодно, так как потребовалась бы громоздкая аппаратура. Помимо того, предполагается, что облучение приводит к расщеплению жиров и, следовательно, к прогорканию сыра. Интересен предложенный профессором Пельтола новый метод помещения сыра в масляную ванну на весь период созревания непосредственно после выхода из посолочной для избежания трудоемкой обработки сыра в первые 12 дней. Метод требует существенного переоборудования складских помещений. Опыт проводился с парафиновым маслом, применявшимся повторно по три раза без очистки, не подвергаясь порче. Ожидается в ближайшем будущем запрещение применять также парафиновое масло, делаются попытки заменить его растительным. Учитывая быструю окисляемость известных растительных масел, единственно пригодным автор считает оливковое масло. Последние исследования в Дании посвящены изысканию возможности выпуска сыров без корки. Новый метод сводится к упаковке молодого сыра в свежем состоянии в плиофильм, предохраняющий сыр от наружного воздуха и обеспечивающий создание внутри сыра известного давления в результате брожения. Л. Кондратьева

48582. **Оценка качества сыра. Мак-Доннелл** (The assessment of quality of cheese from a cheese factor's point of view. McDonnell J.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, 10, № 2, 56—58 (англ.)

48583. **Оценка качества сыра физическими приборами. Скотт-Блэр** (Assessment of cheese quality; a physicist's approach. Scott Blair G. W.), J. Soc. Dairy Technol., 1957, 10, № 2, 58—60 (англ.)

Рассмотрено значение и перспективы применения физ. методов и приборов для определения качества сыра (кроме вкуса и запаха), более объективных и точных, чем органолептич. методы. Для определения консистенции и структуры сырного теста (степени связности, плотности, твердости, упругости, крошливости) можно пользоваться шариковым компрессором. Приборы, широко применяющиеся в хлебопекарной пром-сти для испытания консистенции теста, можно использовать и для сыра. Библ. 12 назв. М. Бенсон

48584. **Инфракрасные лучи и их применение в мясной промышленности. Ширбаум** (Infrarot und seine Anwendung in der Fleischindustrie. Schierbaum F.), Fleischermeister, 1958, 12, № 2, 4—5 (нем.)

Обзор. Библ. 8 назв. А. П.

48585. **Влияние облучения на мясо; образование карбонильных соединений при облучении мяса и жира. Бацер, Срибни, Доти, Швейгерт** (Irradiation effects in meat, production of carbonyl compounds during irradiation of meat and meat fats. Batzer O. F., Sribney M., Doty D. M., Schweigert B. S.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 9, 700—703 (англ.)

Исследовали хим. изменения, происходящие в мясе и жире при γ-облучении Co^{60} дозой $\sim$ 350 000 фэр./час при $5{,}5 \pm 2°$ и дозой $\sim 10^6$ фэр./час при 20—22°. Изучены спектры поглощения и хроматограммы 2,4-динитрофенилгидразиновых производных карбонильных соединений, извлекаемых из мяса и жира кислотно-солевой и бензольной экстракциями. Установлено, что карбонильные соединения, образуемые в облученном измельченном говяжьем мясе, отличаются от карбонильных соединений облученного говяжьего или свиного жира. Кол-во карбонильных соединений повышается с увеличением дозы облучения. В. Крылова

48586. **Об ускоренном охлаждении мяса. Часть I. Бурке** (Zur Frage der Schnellagkühlung von Fleisch. I. Teil., Burke H.), Kältetechnik, 1956, 8, № 5, 155—160 (нем.)

Исследование процесса остывания мяса в условиях убойного помещения показало, что через 1—2 часа после убоя т-ра в толще мышечной ткани повышается на 1—2° в результате действия ферментов мяса; остывание поверхностного слоя происходит очень медленно, особенно в летнее время. При ускоренном охлаждении говяжьих и свиных полутуш в опытной холодильной установке с принудительной циркуляцией воздуха наблюдается быстрое понижение т-ры поверхностных слоев с приближением к т-ре воздуха. Т-ра в толще мяса также быстро падает (от 37 до 20° за 1 час). Т-ра в толще мяса асимптотически приближается к т-ре поверхностного слоя и к т-ре воздуха. Скорость движения воздуха, его относительная влажность, обрызгивание поверхности мяса водой не оказывают существенного влияния на скорость охлаждения. Ускоренное охлаждение свиных полутуш производится

при т-ре −8° и скорости движения воздуха 3 *м/сек* до т-ры в толще мяса 24—28° и на поверхности до −1,5°, после чего создаются условия камеры хранения (от 0° до −1° с незначительным воздухообменом). По истечении 12—14 час. постепенного охлаждения т-ра в толще мяса достигает 5°, а у поверхности +2°. Последний способ охлаждения свиных полутуш с применением т-ры −8° и ниже заслуживает особого внимания. И. Шахунянц

48587. **Поточное замораживание мяса.** **З у е в Д.,** Мясная индустрия СССР, 1957, № 6, 21—22

Обсуждаются результаты производственных опытов поточного замораживания мяса. Установлено, что кол-во партий, на которые разбивается емкость морозилки, должно быть от 10 до 30, в зависимости от ее энерговооруженности и удобств эксплуатации. Производительность морозилок на холодильниках мясокомбинатов значительно увеличивается при поточном способе замораживания, при этом рекомендуется снять перегородки между смежными морозилками или соединить их проемами. При поточном замораживании можно загружать в морозилку неохлажд. мясо; вес партии сырья в этом случае должен быть уменьшен на 20—30%. А. Прогорович

48588. **Пути уменьшения потерь при хранении мороженого мяса.** **Р ю т о в Д. Г.,** Докл. от СССР 9-му Междунар. конгрессу холода. М., Госторгиздат, 1957, 60—67

48589. **Заготовка, хранение и транспортирование продуктов птицеводства.** **Т а с с и н а р и** (La confezione, la conservazione ed il trasporto dei prodotti avicoli. T a s s i n a r i A t t i l i o), Giorn. pollicolt., 1957, 7, № 5, 46—50, 53—57, 59, 60, 63, 64 (итал.)

Рассмотрены вопросы заготовки, хранения и потребления домашней битой птицы и яиц в Италии с описанием способов и оптимальных условий переработки и хранения. А. Марин

48590. **Новая техника переработки птицы.** **К л а п к а** (Nová technika při zpracování drůbežího masa. K l a p k a J a n), Průmysl. potravin, 1957, 8, № 11, 605—606 (чешск.)

Описана линия по переработке птицы производительностью 500—5000 *кг/час.* Приведены рисунки и краткие описания отдельных машин и устройства линий комплексного убоя, автоматич. ощипки, разделки, потрошения и упаковки. В. Грживо

48591. **Электрокопчение.** **К а т р е й н** (Afumarea electrică. K a t h r e i n I.), Rev. ind aliment. prod. animale, 1956, № 10, 7—9 (рум.)

Описан метод Н. Федорова и И. Рогова электрокопчения мясных продуктов и рыбы. А. М.

48592. **Позеленение копченостей.** **М ю л л е р о в а** (Zelenání uzenářských výrobků. M ü l l e r o v á Z o f i e D.), Průmysl potravin, 1956, 7, № 1, 12—17; № 2, 57—61 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изложены основные причины изменения цвета копченых мясопродуктов и указаны меры предупреждения этого порока. Библ. 16 назв. А. П.

48593. **Сравнительная оценка обычных коптилен с коптильнями, имеющими изолированный дымогенератор.** **Д о л е ж а л** (Srovnávací pokusy s udírnou s odděleným vyvíjením kouře. D o l e ž a l B o h u s l a v), Průmysl potravin, 1957, 8, № 10, 518—521 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Копчение и обжарка в генераторных коптильнях обеспечивает более высокое качество изделий, так как при этом улучшается вкус и аромат изделий. Оптимальная т-ра коптильного дыма и воздуха 80—90°. При т-ре > 80° в толще изделия качество мяса ухудшается; снижается его биологич. ценность, разрушаются некоторые аминокислоты, происходит более глубокая денатурация белков. Потребление энергии по сравнению с коптильнями старого типа снижается на ~50%. Производительность возрастает с 200 до 600 *кг* в смену. Сокращается продолжительность копчения благодаря лучшему теплообмену, повышенной скорости движения воздуха и дыма, а также увеличению влажности воздуха в коптильне. Благодаря устранению топки достигается экономия места в коптильне. Производительность труда по сравнению с обычными коптильнями возрастает на 120%. Изучено влияние способа копчения на бактериальную обсемененность изделий. Э. Тукачинская

48594. **Специализированный комбинат по производству канадского бекона и окороков.**— (Rose opens specialized plant to turn out Canadian bacon and hams.—), Nat. Provisioner, 1957, 137, № 13, 14—17, 26—28 (англ.)

Описана технология произ-ва расфасованного канадского бекона и окороков на специализированном комбинате фирмы Rose. Приведены схемы расположения отдельных цехов. При размещении оборудования особое внимание уделено поточности с применением конвейеров. Окорока размораживают в течение нескольких часов в ваннах из нержавеющей стали в циркулирующем 10%-ном рассоле, нагретом до 30° с автоматич. регулированием т-ры. Для копчения канадского бекона используются автоматич. коптильни с дымогенератором и газовым обогревом. Вареные окорока перед нарезанием для уменьшения крошения формуют и подпрессовывают. Нарезанные готовые продукты взвешивают, упаковывают в условиях вакуума в пакеты и укладывают в автоматически запечатывающиеся контейнеры. В. Крылова

48595. **Гистохимия колбас.** **П р е н д л ь** (Zur Histochemie bei Wurstwaren. P r ä n d l O.), Arch. Lebensmittelhyg., 1958, 9, № 1, 11—12 (нем.)

Обзор. Библ. 12 назв. С. Б.

48596. **Изучение санитарного состояния колбасы.** **Х ё г о,** Иватэ дайгаку ногакубу хококу, J. Fac. Agric. Iwate Univ., 1955, 2, № 3, 324—327 (японск.; рез. англ.)

Изучен процесс порчи колбасы, зараженной бактериями, вызывающими пищевые отравления (*Salmonella enteritidis*), при хранении в условиях 30° в течение 2 дней. Интенсивность порчи определяли по отношению небелкового азота к общему азоту. Установлено, что порча колбасы, зараженной *S. enteritidis*, происходит позже, чем контрольной. Образцы колбасы, хранившиеся длительное время в холодильнике, были испорчены. В. Крылова

48597. **Обработка яиц на птицеферме. Часть 1. Охлаждение.** **Г е н д е р с о н** (On — the — farm egg processing. Part 1. Cooling. H e n d e r s o n S. M.), Agric. Engng, 1957, 38, № 8, 598—601, 605 (англ.)

Исследовано охлаждение одиночных и помещенных в различного рода тару яиц в охлажденном до ~6,7° помещении при различных скоростях движущегося воздуха. Качество яиц не снижается, если их охладить не позже чем через 2—3 часа после кладки до 15,5° за 4—10 час. Для охлаждения за 4 часа до комнатной т-ры яиц в корзинах, размещенных с небольшими промежутками, достаточна скорость воздуха ⩾ 26 *м/мин.* Яйца, помещенные в обычно применяемые для сбора яиц невысокие ящики с ячейками для каждого яйца, охлаждаются медленнее и для охлаждения их за 4 часа потребуется установка дополнительного вентилятора. Для различных расчетов, связанных с обработкой яиц, приведены параметры, характеризующие «среднее» куриное яйцо: вес 58 *г*, объем 53 *мл*, диаметры 5,7 и 4,2 *см*, поверхность 68 *см*^{2}, уд. в. 1,08—1,09, уд. теплоемкость 0,772, вес скорлупы 11%, белка 58%, желтка 31%. Приведены принятые в США правила рассортировки яиц (4 сорта) в зависимости от призна-

ков, обнаруживаемых при просвечивании, и разбивки на 6 групп по весу. С. Светов

48598. **Содержание мяса в королевских крабах из залива Павлова.** **Сакуда** (Meat content of Pavlof Bay king crabs. Sakuda Henry M.), Commers. Fish. Rev., 1957, 19, № 11, 4—6 (англ.)

Среднее содержание мяса в крабах составляет 27,48% от их живого веса, причем мелкие экземпляры содержат больший процент мяса, чем крупные. Установлено незначительное уменьшение веса мяса крабов после их варки. С. Елманов

48599. **Влияние порчи и обработки на бактериальную флору рыбы. Шуан, Георгала** (The effect of spoilage and handling on the bacterial flora of fish. Shewan J. M., Georgala D. L.), Proc. Nutr. Soc., 1957, 16, № 2, 161—163 (англ.)

Изложены результаты наблюдений, проведенных с пикшей, треской, малоголовой камбалой и скатом. Мясо свежевыловленной рыбы стерильно, но обнаруживается от 100 до 1 млн. бактерий на 1 *см*² кожи или на 1 *г* жабер, в зависимости от вида рыбы и сезона вылова, из них 50% составляют *Pseudomonas*, 40% *Achromobacter*, 5% *Flavobacterium*, 2% *Corynebacterium*, 2% *Micrococcus*. При разделке рыбы на судах во время промывки удаляется 80—90% бактерий, но при хранении рыбы со льдом их число вновь повышается. В процессе хранения происходит качеств. и колич. изменение микрофлоры. К 10—12-му дню хранения кол-во бактерий (для трески) достигает 10—1000 млн. из них 90% составляют *Pseudomonas* и только 5% *Achromobacter*. На 12-й день усиливается размножение *Flavobacterium* и уменьшается кол-во *Pseudomonas*, однако на 21-й день кол-во последних снова достигает ~ 90%. После обработки рыбы, особенно в береговых условиях, происходит изменение микрофлоры, и даже на филе из свежевыловленной рыбы обнаруживается бактерий от 10 000 до 100000 *млн/см*² поверхности. Кишечная палочка обнаруживается только на стадии филетирования в очень малом кол-ве. А. Юдицкая

48600. **Денатурация белков рыбы. Лёйпин** (Denaturation of fish proteins. Luijpen A. F. M. G.), Nature, 1957, 180, № 4599, 1422—1423 (англ.)

Исследовано влияние денатурации растворимых в 5%-ном р-ре NaCl белков трески, хранившейся после быстрого замораживания при т-ре —10, —20 и —30°, на ее жесткость после варки. Показано, что для образцов рыбы, хранившихся при —10°, наблюдается тесная зависимость между жесткостью вареной трески и содержанием растворимого азота; для образцов, хранившихся при —20 и —30°, эта зависимость отсутствует. Стерилизация образцов свежей трески γ-лучами дозой 0,5·10⁶ *рад.* снижает содержание растворимого азота с 88 до 47%. При хранении в течение 13 дней при 10° содержание растворимого азота понизилось до 26—27%. С. Елманов

48601. **Опыты по консервированию печени на судне. Тамото** (Tamoto Kaoru), Хокусуйси гэппо, 1957, 14, № 10, 426—428 (японск.)

Приведены результаты опытов по консервированию тресковой печени (для последующего получения из нее витамина А) р-рами NaOH с добавлением бутилоксианизола. Установлено, что при добавлении 1%-ного р-ра NaOH можно сохранить тресковую печень в течение 15 суток при ~ 18°. Чан Сан Иль

48602. **Значение упаковки при хранении рыбы. Гуальтьери** (L'imballaggio quale fattore di conservazione del pesce. Gualtieri M.), Alluminio, 1957, 26, № 11, 469—471 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп., русск.)

На основании органолептич. данных исследована продолжительность хранения свежей рыбы в деревянных (ДЯ) и алюминиевых (АЯ) ящиках. Установлено, что макрель в АЯ сохраняется в свежем состоянии при т-ре ~ 20° на 36 час., а в холодильнике на 72 часа дольше, чем в ДЯ. Для ставриды продолжительность хранения в АЯ увеличивается соответственно на 24 и 48 час. Кол-во бактерий в рыбе, хранящейся в АЯ, в среднем составляет 68,8% от их числа в рыбе, упакованной в ДЯ. А. Прогорович

48603. **О рациональной технологии слабосоленых лососевых. Кизеветтер И. В.**, Рыбн. х-во, 1957, № 9, 26—33

Изложены недостатки применяемых в настоящее время способов ящичного посола лососевых. Дальнейшее развитие произ-ва слабо- и среднесоленых лососевых должно пойти по пути освоения технологии чанового посола. В период перехода к массовому освоению чанового посола, а также если предприятия располагают избыточной низкотемпературной емкостью береговых холодильников, применение ящичного посола допустимо. В этих случаях его следует проводить по нормальной технологич. схеме, предусматривающей: а) выдержку обработанной солью рыбы в леднике (3—5°) для обеспечения равномерного насыщения мяса солью (4—5%) и устранения промерзания мясной ткани при последующем хранении рыбы в камерах с т-рой —8°; б) контрольные осмотры и дообработку рыбы во время хранения в холодильной камере; в) выдержку соленой рыбы при т-ре ~ 0° для созревания. Приведена сравнительная схема обработки рыбы при чановом и ящичном посолах. Даны рекомендации по выбору видов и типов тары для уборки рыбы. В. Долговский

48604. **Аппараты для электростатического копчения. Сикорский** (Aparaty do wędzenia elektrostatycznego. Sikorski Z.), Techn. i gospod. morska, 1956, 6, № 9, 245—248 (польск.)

Краткая характеристика аппаратов для электростатич. копчения фирм: Fish and Wildlife Service для подкапчивания сардин в банках, Smoking and Curing Co. (Лос Анжелос), японской фирмы для получения коптильных жидкостей, Norddeutsche Apparatebau (Гамбург), Kingan Inc. (Индианополис), а также аппаратов, сконструированных в СССР. Указаны преимущества электростатич. копчения перед существующим. Приведены схемы установок. Библ. 13 назв. З. Фабинский

48605. **Снижение образования белковых хлопьев в консервах из замороженного лосося. Часть II. Влияние pH и содержания соли. Сигран** (Reduction of curd in canned salmon prepared from frozen fish. Part II. Effect of pH and salt content. Seagran Harry L.), Commerc. Fisheries Rev., 1956, 18, № 1, 1—4 (англ.)

Изучением действия рассолов при определенных значениях pH на водопоглотительную способность мяса рыбы, растворимость белков и образование белковых хлопьев при обработке лосося после дефростации установлено, что погружение кусков лосося на 16 час. в рассол с конц-ией соли 2—5% при 20° и pH 5—6 резко снижало или предотвращало образование поверхностных белковых хлопьев при последующей тепловой обработке. В этих условиях мясо рыбы имело миним. водопоглотительную способность и высокую растворимость белков. Часть I см. РЖХим, 1958, 45009. С. Елманов

48606. **Сохраняемость концентратов в зависимости от способа подготовки варено-сушеного пшена. Козин Н. И., Лучкин Н. И.**, Сб. научн. работ Моск. ин-та нар. х-ва, 1957, вып. 10, 203—212

Исследованы изменения жиров в концентратах, приготовленных из пшена, обработанного тремя способами: 1. Варка в течение 35 мин. в автоклаве под давл.

2 *ата*; вес. соотношение воды и пшена 1 : 1; сушка при 80°. 2. Варка в течение 5 мин. в подсоленной воде с последующим прогреванием в автоклаве в течение 25 мин. под давл. 2 *ата* и сушкой при 80°. 3. Варка предварительно обезжиренного пшена в автоклаве с кипящей водой (1 : 1) под давл. 2 *ата* в течение 30 мин. Брикеты концентратов (пшена варено-сушеного 87%, саломаса 10,0%, соли 3%) хранили в течение 4 месяцев при 18,8° и относительной влажности 60,9%, периодически определяя органолептич. показатели продукта и хим. показателя жира. Установлено, что возбудителем окисления жиров в концентратах является жир пшена: концентраты из обезжиренного пшена лучше сохраняются, чем другие образцы. Жир пшена, лишенный при варке и сушке природного антиоксиданта, быстро прогоркает и, проникая в жиры концентрата, ускоряет их окисление. Поэтому варено-сушеное пшено сохраняется хуже сырого.

А. Емельянов

48607. **Зависимость ферментации чая от температуры при скручивании на роллерах. Кигель** (Fermentation in relation to heat developed in rolling. Keegel E. L.), Tea Quart., 1955, **26**, № 3, 96—107 (англ.)

Изучено влияние т-ры скручивания чайного листа (ЧЛ) на ферментацию (Ф) и качество чая. Установлено, что высокая т-ра (> 32°) не снижает качества чая при обычной длительности Ф. Т-ра > 35° при уменьшении длительности Ф улучшает, а при увеличении ее ухудшает качество чая. При одной и той же длительности Ф продукт лучшего качества получают при более низкой т-ре. Чай приобретает надлежащую окраску при 21—26°; при <21 и >35° окраска развивается медленно. Влияние т-ры Ф на вкус чая аналогично.

В. Гурни

48608. **Ферментация табака сорта Намбу. Часть I. Изменение физических свойств листа в процессе ферментации. Часть II. Изменение химических свойств листа в процессе ферментации. Канаи, Кобата** (Kanai Isao, Kobata Jiro), Нихон ногэй кагаку кайси. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 5, 304—306; 307—311 (японск.)

Установлено, что под влиянием ферметации скорость сгорания листьев повышается, уменьшается кол-во растворимых и нерастворимых сахаров, увеличивается кол-во нерастворимого N, уменьшается кол-во аммиачного N. Содержание амидного N почти не изменяется, резкого уменьшения кол-ва никотина не наблюдается, содержание лигнина и целлюлозы не изменяется, уменьшается кол-во пектина и незначительно возрастает содержание пентоз и пентозанов. Содержание полифенолов не изменяется, К увеличивается, Са не изменяется, pH почти не изменяется, оставаясь близким к нейтральной точке.

Ю. Козловский

48609. **Исследования в области производства соевого соуса путем брожения. Тань Яо-хуэй,** Хуасюе шицзе, 1957, № 3, 122—125 (кит.)

Для произв-ва соевого соуса готовят закваску (используя *Asp. Orysae*) при 37—40°, начальной влажности субстрата 60%. В этих условиях закваска созревает в течение 2,5 суток. Закваску добавляют к соевому соусу. Оптимальная т-ра его брожения 40—42°. Кол-во аминокислот является показателем хода процесса брожения и созревания соуса, который должен содержать 0,8 *г* аминокислот в 100 *мл*. Процесс брожения соуса заканчивается через 20 дней, а созревание при пониженной т-ре через 40—45 дней. Установлено, что NaCl тормозит гидролиз белков.

В. Требухин

48610. **Производство приправ путем гидролиза белков. I, II. Гидролиз обезжиренной соевой муки соляной кислотой. Взаимодействие аминокислот и углеводов. Хори, Като, Хино. III. Органические кислоты в гидролизате, полученном из обезжиренной соевой муки действием соляной кислоты. Хори, Като, Хино, Вакамацу, Хаяси** (Hori Shinichi, Kato Jiro, Hino Tetsuo, Wakamatsu Hachiro, Hayashi Koichi), Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1957, **31**, № 1, 17—19; 19—22; 22—25 (японск.)

Установлено, что в процессе гидролиза содержание аминного N неуклонно возрастает, аммиачного N резко возрастает в начальный период, а затем возрастание становится очень медленным и плавным, фурфурол быстро распадается в 1-й час, после чего его распад резко замедляется и через 8 час. фактически заканчивается. Содержание гуминового азота снижается сначала очень резко, затем плавно, выделение CO_2 вначале сильное, затем уменьшается. Из аминокислот гидролизат содержит более всего триптофана, несколько меньше тирозина, еще меньше метионина, фенилаланина, цистина. Серин, цистин и аспарагиновая к-та разлагаются в HCl при нагревании. Максим. выделение CO_2 происходит при разложении сахаров. Из органич. к-т только лимонная и щавелевая содержатся в соевой муке, тогда как молочная и яблочная образуются при гидролизе.

Ю. Козловский

48611. **Новые ингредиенты пищевых продуктов. Трауберман** (What's new in ingredients. Trauberman Leonard), Food Engng, 1957, **29**, № 4, 114—115 (англ.)

Рассмотрены свойства и применение в США при произ-ве пищевых продуктов и медикаментов антибиотиков хлортетрациклина, окситетрациклина и низина, сложных эфиров сахарозы (применяемых в качестве эмульгаторов и не вызывающих коррозии моющих и смачивающих средств), сухой сыворотки, солода, крахмала, белков молока и различных добавок, применяемых для повышения пищевой ценности мучных продуктов.

С. Светов

48612 **Аскорбиновая кислота и ее применение в пищевой промышленности. Брошан** (L'acide ascorbique et son emploi dans l'industrie alimentaire. Brochant Michel), Rev. techn. ind. aliment. 1957, **4**, № 43, 93, 97, 99, 110; № 44, 91, 93 (франц.)

Описаны физ. и хим. свойства аскорбиновой к-ты (I), приведены данные, характеризующие содержание ее в плодах и овощах, а также некоторых продуктах животного происхождения. Рассмотрены окислительно-восстановительные функции I и условия практики ее применения в качестве антиокислителя в произ-ве пищевых продуктов.

А. З.

48613. **Пищевые красители. Джерун** (Concerning food colors. Gerwe R. D.), Food Technol., 1957, **11**, № 9, 18, 20, 22 (англ.)

Классифицированные во Флориде в 1938 г. синтетич. красители разделены на пищевые (ПК), косметические (КК) и фармацевтические (ФК). Эта классификация в 1956 г. пересмотрена в отношении некоторых красителей. Пищевое законодательство Флориды разрешает использование «красного № 32» только для подкраски кожицы цитрусовых, реализуемых на рынке в свежем виде. Этот краситель исключен из числа ПК и перенесен в перечень КК и ФК для наружного употребления под № 14. Управление по вопросам продовольствия и медикаментов опубликовало проект распоряжения, запрещающего применение в пищевом произ-ве желтых красителей №№ 1, 2, 3 и 4 и о перенесении их в перечень КК и ФК для наружного употребления. Приведены данные, характеризующие высокую степень чистоты получаемых в настоящее время синтетич. красителей, а также расчеты среднего годового их потребления на душу населения (1% от общего кол-ва потребляемых продуктов, из них 0,8‰ жирорастворимых красителей).

В. Гурни

48614. **Исследование красителей для пищевых продуктов.** Вулларс, Фальк, Асплунд (En undersökning över färgämnestillsatser till livsmedel. Wollarz Einar, Falk Arne B., Asplung Rolf), Hyg. revy, 1956, 45, № 3, 123—127 (шведск.)

С целью контроля за безвредностью красителей, применяемых в произ-ве джемов и кондитерских изделий, исследовано 246 образцов красных, желтых, оранжевых, синих, зеленых, коричневых и черных красителей. Из них известными оказались 165, мало или совершенно неизвестными 81 (32,9%). Методом Еннинга выявлено существенное различие в составе образцов одних и тех же красителей, принадлежащих к лучшим маркам, известным в течение многих лет. 25% красителя растворяли в продукте, выделяли из него фиксацией на шерсти, затем водн. р-р красителя наносили на бумагу, свертывали ее в трубку и помещали в стеклянный цилиндр, погрузив край листа с нанесенными пятнами на 1 *см* в р-ритель (NH_3 и тринатрийцитрат). Через 2 часа определяли величину *Rf*.

Л. Кондратьева

48615. **Упаковка пищевых продуктов. Новые пути развития упаковочной техники и новые машины.** Кальмус (Neue Aufgaben.— Neue Maschinen. Entwicklungstendenzen in der Verpackungsmaschinentechnik. Calmus W.), Riechstoffe und Aromen, 1957, 7, № 6, 180—183 (нем.)

В зависимости от физ. состояния продуктов, веса индивидуальной упаковки и типа упаковочного материала изменяются конструкции старых машин или их отдельных частей, внедряются различные типы дозировочных машин и электронные аппараты для контроля взвешивания и дозировки. Новостью являются машины для упаковки в пакеты из прозрачных синтетич. пленок мяса, птицы, плодов и овощей, ломтиков сыра, закусок и прочих гастрономич. изделий, а также уксуса, плодовых соков, горчицы, майонеза и автоматы для вакуум-упаковки или упаковки в среде инертного газа. Появились интересные конструкции машин для обработки тары: бутылкомоечные, укупорочные и этикетировочные машины, а также лакирующие внутреннюю поверхность и завинчивающие колпачок у Al-труб. Конструируются автоматы для упаковки расфасованных масла, маргарина, пищевых жиров, плавленого сыра, табака и табачных изделий, целых хлебов, ломтиков хлеба и различных сдобных мучных изделий.

В. Гурни

48616. **Алюминий как упаковочный материал для пищевых и вкусовых продуктов.** Линикус, Папсдорф (Aluminium als Verpackungswerkstoff für Nahrungs- und Genußmittel. Linicus W., Papsdorf W.), Aluminium (BRD), 1957, 33, № 10, 644—648 (нем.)

Al-фольгу получают при вальцевании Al 99—99,5% чистоты. Тонкую фольгу (0,004—0,020 *мм*) применяют в качестве подкладки при упаковке: табачных изделий (в пачки и коробки), плиток шоколада, конфет, сыра, масла, сахарной пудры, печенья, нарезанного ломтиками хлеба, сухарей, пищевых концентратов, кофе, чая, мороженого. В последнее время стали выпускать «твердую» фольгу (0,021—0,249 *мм*), из которой холодным прокатом или горячим прессованием изготовляют жесткую тару: банки и стаканы (гладкие и гофрированные, с завинчивающимися и вкладывающимися крышками) для упаковки искусств. меда, конфитюра, сыров, пищевых жиров, причем особое значение имеют банки длительного пользования, в которых можно варить содержимое (мясо, плоды и овощи); формы для выпекания кексов и для глубокого замораживания рыбы, салатов и готовых блюд; бутылки (с колпачками) емк. 50—60 000 $см^3$ для транспортирования и хранения пива; тубы (с круглым плоским усиленным дном, завинчивающиеся колпачками) емк. 1,6—820 $см^3$ для сливок, кофе, сгущенного молока, сыра и ряда фармацевтич. и косметич. препаратов; бочки емк. 30—100 *л* (реже 5 и 250 *л*) для транспортирования и хранения пива. Для придания большой прочности в самое последнее время бочки стали изготовлять из сплава Al + Mg + Si, покрытого тонким слоем чистого Al. Бочки, лакированные изнутри, применяют для хранения вина и плодовых соков. Из твердой Al-фольги изготовляют ящики-термосы для перевозки на небольшие расстояния рыбы и других пищевых продуктов. Приведено 9 фотографий.

В. Гурни

48617. **Упаковка, обеспечивающая сохранение свежести пищевых продуктов.** Шопмейер (Frischhaltepackungen. Schoppmeyer W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 8, 668—670 (нем.)

Для сохранения первоначальной свежести пищевого продукта упаковка должна быть: паро-, воздухо-, свето-, аромато- и бактерионепроницаема. Паронепроницаемостью обладают упаковки на базе волокнистых материалов (бумага, картон), металлич. фольга (особенно алюминиевая) и синтетич. пленки. Бумага и картон становятся паронепроницаемыми при покрытии их воском или парафином, а также при лакировании (обычно внутренней поверхности упаковки). Паронепроницаемость резко увеличивается в случае комбинирования бумаги или картона с Al-фольгой, а также с синтетич. пленками (особенно поливинилхлоридными и полиэтиленовыми). Так изготовляют ЕСО-упаковку высокой паронепроницаемости, получившую широкое распространение в военные годы для хранения продуктов, подвергнутых глубокому замораживанию. Воздухонепроницаемость достигается покрытием упаковочного материала лаком, пленкой или каширования целлгласом, металлич. фольгой или синтетич. пленкой. Достаточно воздухонепроницаемы мелковолокнистые материалы — подпергамент и пергамин. Наиболее светонепроницаемым материалом является Al-фольга и пигментированные синтетич. пленки. Ароматич. в-ва хорошо задерживают мелковолокнистые и сильнолощеные бумажные материалы (пергамин, подпергамент), а также спец. сорта растительного пергамента. Вопрос об ароматопроницаемости синтетич. пленок еще недостаточно разрешен. Непроницаемы для бактерий и плесеней Al-фольга и поливинилхлоридные пленки; все бумажные упаковочные материалы являются хорошим субстратом для жизнедеятельности бактерий, особенно в условиях жаркого климата.

В. Гурни

48618. **Применение укороченного углошва при производстве банки № 9.** Глуз Д. С., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1958, № 2, 7—9

Для улучшения герметичности жестяных банок и снижения брака консервов из-за подтечности рационально применение банок с укороченными элементами углошва.

Г. Н.

48619. **Методы определения проницаемости упаковочных материалов по отношению к запахам.** Чернявский, Яшевский (Metody badania przenikania zapachów. Czerniawski Bogdan, Jaszewski Artur), Opakowanie, 1957, 3, № 5, 9—12 (польск.; рез. англ., франц.)

48620 К. **Технологическое оборудование кондитерского производства [Учебное пособие для вузов пищевой промышленности].** Маршалкин Г. А. М., Пищепромиздат, 1957, 572 стр., илл., 14 руб.

48621 К. **Рефераты научных работ.** Всес. н.-и. ин-т консервн. и овощесуш. пром-сти, 1957, вып. 4, 124 стр., илл.

48622 К. Молочное дело [Для с.-х. техникумов по специальности «Агрономия»]. Демуров М. Г. М., Сельхозгиз, 1957, 200 стр., илл., 3 р. 55 к.

48623 К. Микробиология молока и молочных продуктов [Учебник для техникумов]. 3-е изд., перераб. и доп. Богданов В. М. М., Пищепромиздат, 1957, 296 стр., илл., 7 р. 85 к.

48624 С. Методы проверки качества пшеничных хлебо-булочных изделий. (Metody kontroly jakosti pro pšeničné pečivo). Чехосл. стандарт 560550, 1956 (чешск.)

48625 П. Консервирование пищевых продуктов с помощью 3-ацилкумарина или его производных. Сумики Юкай, Исии Йосио (Японск. пат. 6697, 20.09.55

Патентуется способ консервирования твердых и жидких пищевых продуктов с помощью 3-ацетилкумарина (т. пл. 124°), 3-ацетил-4-оксикумарина (134°), 3-ацетил-4-окси-7-ацетамино-8-бромкумарина (225—226°), 3-ацетил-4-окси-6,8-дибромкумарина (209—210°), 3-салицилоил-4-оксикумарина (199°), 3-бензоил-4-оксикумарина (213°), 3-ацетил-4-окси-7-нитрокумарина (205°). Эти в-ва эффективны против самых различных бактерий, они легко растворимы в спирте, воде, лед. уксусной к-те, бесцветны или слабо окрашены, не влияют на запах и вкус продукта, совершенно безвредны и гигиеничны. Дозы 10—5 *мг/кг* достаточно для консервирования спиртных напитков и соевого соуса, 50—20 *мг/кг* — для плодовых соков, сиропов, молока, 200—50 *мг/кг* — для масла и сыра. В. Гужавин

48626 П. Мгновенная стерилизация жидких пищевых продуктов. Кюнхольд (Verfahren zur Kurzzeit-Wärmebehandlung von Flüssigkeiten. Kühnhold Rudolf) [Mindener Molkerei e G. m. b. H., W. Schmidt K. G., Friedrich Voss, Hubertus Diers]. Пат. ФРГ 957515, 7.02.57

Пищевой продукт быстро нагревают (со скоростью 50—150° в 1 сек.) до 70—80°, выдерживают при этой т-ре 3—5 сек., охлаждают и выдерживают при 4—12° в течение длительного времени. После такой обработки продукт стоек при ~20°. Оригинальность метода заключается в последующей длительной выдержке при пониженной т-ре (оптимально подобранной для каждой жидкости), во время которой убивается то небольшое кол-во микроорганизмов, которое не умерщвлено кратковременной обработкой при высокой т-ре. Пример. Сырое молоко выдерживают при 74° (скорость нагрева 90° в 1 сек., длительность обработки 1 сек.). Непосредственно после охлаждения 1 *мл* молока содержал $1 \cdot 10^5$ микроорганизмов, а через 96 час. уже только 30. Колбасный фарш нагревали со скоростью 50—100° в 1 сек. до 80—95°. Приготовленная из него колбаса сохранялась при 24—27° от 8 дней до нескольких недель, тогда как колбаса, изготовленная обычным способом, сохранялась только два дня. Длительность возможного хранения значительно увеличивалась при выдержке массы непосредственно после тепловой обработки при +8° в течение 24 час. и затем хранении при 20°. Р. Залманзон

48627 П. Способ лущения семян бобовых. Миякава, Хидэнори. Японск. пат. 1339, 26.02.55

Сухие семена бобовых помещают в горячую воду или в р-р безвредной для организма к-ты или щелочи или в соленую воду, после намачивания сушат на воздухе, нагревают и затем быстро переносят в вакуум, где оболочка легко отделяется от семядолей. Пример. 3 *кг* сухого гороха помещают в горячую воду (40°), затем в 10%-ный р-р соли (40°), после размягчения извлекают из р-ра и на 4 часа оставляют на воздухе, после чего помещают в вакуум, нагревают до 200°, затем с помощью вакуум-насоса быстро создают вакуум (20 *мм* рт. ст.) и отделяют семенные оболочки. В. Гужавин

48628 П. Способ и установка для обработки риса и других зерновых продуктов (Procédé et appareil pour le traitement du riz et autres légumes secs) [André Dromigny]. Франц. пат. 1129163, 16.01.57

Зерно пропускают через струю пара под давл. 1—2 *кг/см²* для шлифованного риса и 1—5 *кг/см²* для других продуктов (напр., фасоли, чечевицы), после чего быстро охлаждают, опрыскивая холодной водой. Длительность обработки паром ~2 мин. Перед пропариванием рис увлажняют, разбрызгивая на него воду под давлением, и очищают на сепараторе типа циклон, после чего высушивают нагретым воздухом. Другие продукты перед пропариванием очищают от примесей, моют, подсушивают в вакууме, очищают в сепараторе и высушивают. Приводятся описание и схема установки. А. Емельянов

48629 П. Высоковитаминозный искусственный рис. Микан Хироюки [Такеда якухин когйо кабусики кайся]. Японск. пат. 8125, 10.11.55

Патентуется способ промышленного произ-ва витаминозного искусств. риса, заключающийся в добавлении к полуфабрикату мало или совсем нерастворимых витаминных солей или их производных. Из солей витамина B_1 можно использовать таннаты, роданаты, мононитраты и др. Из солей никотиновой к-ты можно использовать: медную, кальциевую и др. Из ее производных: N-(*n*-карбоксифенил)-амид этой к-ты, N-(6-метокси-8-хинолин)-амид и др. Из солей витамина C: кальциевую, магниевую. Наиболее легкий способ витаминизации — добавление солей в порошкообразный полуфабрикат продукта. Возможен метод пропитки ими в виде р-ров в органич. р-рителях с удалением последних по окончании процесса. В качестве р-рителей используют низшие спирты и кетоны алифатич. ряда, низшие алкиловые эфиры низших жирных к-т и т. д. Можно использовать также глицерин, жиры. Для фиксирования равномерного распределения витаминов в массе иногда к ним добавляют безвредные красители. Прошедшие стадию формовки зерна искусств. риса сохраняют витамины в процессе промывки и варки, хорошо переносят длительное хранение и прекрасно усваиваются организмом. Пример. 1. Берут 600 *кг* картофельного крахмала, 600 *кг* пшеничной муки, 1 *кг* мононитрата витамина B_1, 10 *кг* амида (N-(*n*-карбоксифенил)-никотиновой к-ты, тщательно смешивают, добавляют связующее в-во, снова смешивают, механически формуют, пропаривают в течение 5 мин. и сушат. Пример. 2. 500 *кг* крахмала, 400 *кг* пшеничной муки, 100 *кг* толченого риса, 1 *кг* O-S-дибензоилтиамина обрабатывают в порядке, указанном в примере 1. В. Гужавин

48630 П. Производство питательного искусственного риса. Фурукава, Такэсабуро [Танака Минору]. Японск. пат. 1825, 19.03.55

В картофельный, пшеничный, бататовый или другой крахмал добавляют воду, нагревают, размешивают, массу раскатывают тонкой лентой. В пшеничную муку добавляют воду и нагревают до получения плотной вязкой массы, добавляют р-р спирт. барды в спирте, витамины, кальций, размешивают и раскатывают в тонкие ленты. Первую ленту помещают в середине между двумя вторыми лентами и формуют зерна на рисоделательной машине. Зерна сушат, покрывают рисовым маслом из отрубей или маслом зародышей и получают полупрозрачные твердые зерна, которые не развариваются, а при приготовлении вместе с натуральным рисом распределяются равномерно в общей массе. Пример. К 100 *г* бататового, пшеничного, картофельного или другого крахмала

добавляют 65 *г* воды, нагревают в течение 25 мин., размешивают и раскатывают в тонкую ленту. К 100 *г* пшеничной муки добавляют 70 *г* воды, нагревают при 100° до получения плотной вязкой массы, добавляют 2–5 *г* р-ра спирт. барды в спирте (спирт 15—16 ч.), витамины, кальций, размешивают и раскатывают тонкими лентами. Помещают первую ленту в середину, сверху и снизу располагают вторые ленты, пропускают через роликовый механизм и формуют зерна в рисоделательной машине. Зерна сушат при 80° в течение 30—40 мин., покрывают рисовым маслом из отрубей или маслом из зародышей (рис 100 *г*,, масло 2–5 *г*) и получают 98% полупрозрачных твердых зерен искусств. риса. В. Гужавин

48631 П. **Производство искусственного риса. Хигасиката Кимпэй.** Японск. пат. 1824, 19.03.55

В крахмалистое в-во, напр. пшеничную муку, добавляют витамины, кальций и горячую воду, размешивают и зерна, изготовленные из этой массы, покрывают клейким составом, полученным из рисовой муки, смешанной с водн. р-ром пищевой соли (100 : 1—3) и натриевой соли глутаминовой к-ты (100 : 0,5—1,5), а затем с рисовой мукой. Зерна просушивают при 110—130°. Пример. К 22 *кг* пшеничной муки добавляют 200 *мг* витамина В, 200 *г* осажденного $CaCO_3$ и 5 *л* кипятка, тщательно размешивают и формуют зерна. Зерна покрывают клейким составом (вода 100 ч., мука 7—9 ч., пищевая соль 1—3 ч., натриевая соль глутаминовой к-ты 0,5—1,5 ч.) и посыпают рисовой мукой. Затем зерна 2—3 мин. пропаривают при 110—130° и сушат до 14%-ной влажности. В. Гужавин

48632 П. **Автоматический аппарат для варки на пару искусственного риса. Мацуура.** Японск. пат. 45, 6.01.56

Автоматический аппарат для паровой варки искусств. риса состоит из неподвижного барабана с кожухом для обогрева и помещенного внутри него металлич. сетчатого вращающегося барабана. Внутренний барабан имеет приспособление для загрузки и продвижения готовых рисовых зерен и устройство для подачи перегретого пара. Приведены схемы. В. Гужавин

48633 П. **Пищевой продукт из зерен и способ его изготовления. Альберт** (Cereal food and method. Albert Max). Пат. США 2774670, 18.12.56

Готовят однородную сухую смесь из хлебных зерен и масличных семян, подвергнутых прессованию при давл. 210—280 *кГ/см²* и т-ре 121—135°, достаточных для разрушения клеточной структуры смеси и равномерного перераспределения масла в продукте. Смесь из предварительно раздробленных зерен кукурузы или пшеницы, ржи и др. и масличных семян (напр., сои) перед прессованием подсушивают до 3%-ной влажности. Смесь составляют так, чтобы обеспечить в готовом продукте содержание 3—6% масла и избежать свободного выделения масла из него (обычно берут 80—95% зерна и 5—20% семян). Для улучшения питательных свойств продукта к нему могут быть добавлены вкусовые в-ва, витамины, минер. в-ва и т. п. Пример: кукурузу, подсушенную до содержания влаги 11% и раздробленную, направляют на хранение в бункер. В другой бункер в таком же виде помещают семена сои. Из обоих бункеров одновременно кукуруза и соя в соотношении соответственно 87,5% и 12,5% подаются питателями в барабанную сушилку, где они перемешиваются и при подъеме т-ры до 127° снижают влажность до 3%. Из сушилки шнековым конвейером смесь под давл. 0,35 *ати* при 132° подается к шнековому прессу, где под давл. 210—280 *кГ/см²* разрушается клеточная структура компонентов и готовый продукт извлекается в виде хрупкого материала с равномерно распределенным в нем маслом; по выходе из пресса продукт обрызгивают холодной водой для охлаждения и увлажнения до 10% и размалывают на куски величиной с большую горошину. В таком виде его используют как основу для приготовления пищи или как корм для животных или же смешивают с другими компонентами для получения готового пищевого продукта. С. Светов

48634 П. **Мукомольно-отбеливающее устройство. Накамура Кэсадзи.** Японск. пат. 15, 6.01.56

К мукомольной машине присоединен цилиндр с внутренней подачей воздуха; на цилиндре укреплен механизм, подающий отбеливающий состав (ОС). В нижней части механизма имеется вращающийся вал с поперечной нарезкой, под которым помещена заслонка, регулирующая кол-во ОС. Внизу под валом проходит трубопровод, соединяющий механизм с цилиндром. Воздушный поток переносит ОС по цилиндру в мукомольную камеру. Приведены схематич. чертежи устройства. А. Фрадкин

48635 П. **Обработка крахмалистых пищевых продуктов коллоидным раствором гидрата алюмосиликата. Симадзу Арасукэ** (Японск. пат., № 1336, 26.02.55

Коллоидный р-р гидрата алюмосиликата кипятят, добавляют $NaHCO_3$ или безводн. Na_2CO_3 и размешивают; полученную жидкость добавляют в пшеничную, рисовую муку или в другие крахмалистые продукты, добавляют р-р животного или растительного казеина, обрабатывают парами р-ра слабой уксусной к-ты или варят в ней и охлаждают. В результате обработки получают плотную эластичную и крепкую массу; изделия из нее (рис. макароны, пельмени) мало развариваются, в сухом виде мало подвергаются воздействию влаги и микроорганизмов. Пример. Изготовление искусств. риса. Колл. р-р алюмосиликата (4° Bé) кипятят, добавляют $NaHCO_3$ (7 *г* на 1,8 *л*), нагревают, вводят в смесь пшеничной муки, крахмала и рисовой муки (0,9 *л* на 3,75 *кг*), добавляют 0,18 *л* р-ра казеина (2° Bé), размешивают, раскатывают в ленту, варят 1 мин. в р-ре уксусной к-ты (1° Bé), охлаждают в воде, формуют зерна, сушат и получают высококачес в. искусств. рис. В. Гужавин

48636 П. **Приготовление клейкой массы для теста из гречневой муки. Какуда Наомаса, Итимура Нобутора.** Японск. пат. 4425, 28.06.55

Соевые бобы помещают на 70 час. в воду, промывают, кипятят в воде. В полученный отвар добавляют горячий гречневый отвар, перемешивают, добавляют натрий гликолята целлюлозы, снова смешивают до загустения, вводят небольшое кол-во осажденного $CaCO_3$ и сушат при низкой т-ре до порошкообразного состояния. Способ употребления полученного в-ва: 540 *г* порошка растворяют в 3,8 *кг* воды (38°) и на полученном р-ре замешивают 10 *кг* гречневой муки. Пример. 1 *кг* соевых бобов помещают на 70 час. в воду, промывают, заливают водой в кол-ве, необходимом, чтобы покрыть все бобы, кипятят 1,5 часа, до сгущения отвара до 4—5° Bé, отделяют бобы, фильтруют; к 600 *мл* отвара добавляют 600 *мл* гречневого отвара (2—3° Bé) и размешивают. 200 *г* натрийгликоголята целлюлозы помещают в отдельный сосуд и постепенно вводят сюда 1200 *мл* смеси отваров, смешивают до плотного загустения и добавляют 10—15 *г* осажденного $CaCO_3$, перемешивают и сушат в сушильном аппарате при 90° до образования порошка. В. Г.

48637 П. **Способ производства хлебных мучных продуктов с улучшенной хлебопекарной способностью. Комм** (Verfahren zur Herstellung eines Getreidemehlproduktes mit verbesserter Backfähigkeit. Komm Ernst) [Karl Wucher]. Швейц. пат. 313545, 15.06.56

Метод предусматривает улучшение качества муки

путем увеличения содержания сахаристых в-в добавлением осахаренного зерна к обычному зерну на одной из стадий размола. Осахаривание осуществляют биологич. или хим. путем, или сочетанием обоих способов. Для биологич. осахаривания зерна (пшеница, рожь, ячмень и др.) его замачивают при 25—50° и выдерживают в увлажненном состоянии в тепле до увеличения содержания сахара до 7—17% (в пересчете на глюкозу). Хим. гидролиз проводят медленным нагреванием замоченного зерна до 75—100°, с паузами при 60—67° и 70—74°. Затем в обоих случаях обогащенное сахаром зерно сушат при 45° и в кол-ве 0,1—5,0% добавляют к нормальному зерну при его помоле. М. С.

48638 П. Получение ароматических приправ к лапше. Эбихара Кэнкити. Японск. пат. 1831, 19.03.55

Патентуется способ приготовления к тесту для лапши искусств. ароматич. приправы, придающей изделию вкус гречихи. Смешивают 90 *мл* ацетальдегида, 70 *мл* диэтилмалоната, 35 *мл* этилформиата, 30 *мл* этилацетата, оставляют на 24 часа и получают р-р А. Смешивают 85 *мл* куминового спирта, 70 *мл* диметилантранилата, 25 *мл* р-ра А и 35 *мл* фенилэтилацетата и оставляют на 24 часа. При использовании этот р-р разбавляют водой (1 : 1000) и заливают его в тесто. В. Гужавин

48639 П. Способ приготовления яблочного пирога. Страус (Method of making fruit pie. Strause Monroe Boston). Пат. США 2756152, 24.07.56

Патентуется способ произ-ва пирогов с сухими яблоками (СЯ). Исключена перевозка и хранение яблок, содержащих большое кол-во влаги, ускоряется выпечка пирогов. СЯ должны содержать 5—22% влаги. При 1—2% нельзя повысить влажность СЯ до требуемого предела. СЯ замачивают в воде (1 : 10) на 8—12 час. и немедленно используют, укладывая пласт теста с утолщением слоя в центре, накрывают вторым пластом теста, в центре которого оставляют небольшое отверстие, а края пластов хорошо скрепляют. После выпечки пирог поливают сиропом, приготовленным из воды, использованной для замачивания СЯ. К 6,8 *л* воды добавляют 2,3 *кг* сахара, 46 *г* соли, 24 *г* корицы, 15 *г* свежего лимонного сока и 185 *г* крахмала в качестве загустителя. Смесь уваривают, получая густой прозрачный сироп. Л. Токарев

48640 П. Способ производства кексов. Кросленд, Бисли (Method for the preparation of a cake batter. Crossland Lloyd B., Beasley Harry K.) [R. T. Vanderbilt Co., Inc.]. Пат. США 2768082, 23.10.56

Патентуется способ произ-ва кексов с применением пищевого эмульгатора и жидкого масла вместо полутвердого шортенинга, что облегчает перекачку смеси, хранение и дозировку при непрерывном процессе. Жидкое масло обладает большим сдабривающим свойством, что позволяет применять его в меньшем кол-ве, чем шортенинги. Допускается изменение рецептуры в широких пределах: на 100 вес. ч. муки берут 90—140 вес. ч. сахара, 10—50 вес. ч. жидкого масла, 10—50 вес. ч. яиц. Вес яиц должен превышать вес масла. Пример: 100 вес. ч. муки, 100 вес. ч. сахара, 2 вес. ч. соли, 5 вес. ч. хим. разрыхлителя, 10 вес. ч. обезжиренного сухого молока, 95 вес. ч. воды, 25 вес. ч. яиц и 3 вес. ч. эмульгатора взбивают в течение 2 мин. с большой скоростью, постепенно добавляют 20 вес. ч. прованского масла, смесь медленно перемешивают в течение 1 мин. 300 *г* смеси выпекают в круглых формах диам. 225 *мм* в течение 20 мин. при т-ре 190°. Способ приготовления эмульгатора: 4 вес. ч. моностеарата сорбитана (I), свободного от стеарата Na, и 1 вес. ч. продукта конденсации I и окиси этилена (20 молекул окиси этилена на молекулу I) отдельно нагревают до ~ 71°. Пропионат Na (II) растворяют в воде в кол-ве, достаточном для получения нужной конц-ии консерванта в продукте (обычно 0,35%). Затем продукт конденсации окиси этилена и I вместе с р-ром II, нагретым до ~63°, подают из трех котлов через смеситель со скоростью, необходимой для получения смеси, содержащей 28% I, 7% продукта конденсации и 65% водн. р-ра II. Проходя через смеситель, смесь охлаждается до ~ 41°. При перемешивании в смесь может быть включено от 5 до 10 об.% воздуха. Охлажд. продукт по виду сходен с гидрированным шортенингом из растительного масла. Л. Токарев

48641 П. Упаковка смесей ингредиентов для торта и для его отделки. Монмини (Method of packaging cake mix and frosting therefor. Montminy Henry P.). Пат. США 2772171, 27.11.56

Расфасованные и упакованные отдельно 1) смесь ингредиентов для основы торта и 2) смесь для его глазировки помещают затем в одну тару. Прибавив в 1-ю из них в желательном соотношении молоко, свежие яйца и вкусовые в-ва, получают смесь, готовую для выпечки торта; таким же образом прибавкой во 2-ю молока и коровьего масла получают глазурь для отделки испеченного торта. В смесь для изготовления торта входят следующие ингредиенты: шортенинг (А) типа эмульгатора 5—8 ч., мука 10 ч., сахарный песок 12—17 ч., смесь из соли и пекарного порошка 1 ч. Во 2-ю смесь входят: «мягкий» (В) шортенинг 1—2 ч., мелкая сахарная пудра 7—9 ч. Примерная рецептура и способ приготовления: смесь для торта — мука 4,5 *кг*, сахарный песок 5,9 *кг*, шортенинг А 2,3 *кг*, пекарный порошок 280 *г*, соль 140 *г*. Смесь помещают в ~ 28-*л* сосуд, снабженный мешалкой и перемешивают до получения однородной массы, которую затем расфасовывают в пакеты из вощеной бумаги по 510 *г*. Смесь для отделки: сахарная пудра 4,5 *кг*, шортенинг В 0,9 *кг*, какао 1,1 *кг*, соль 7 *г*. Смесь медленно перемешивают (~5 мин.) для раздробления шортенинга и затем расфасовывают в пакеты из того же материала по 283 *г*. Содержимое двух таких пакетов, помещенных в коробку из фибрового картона, выдерживает хранение до 12 месяцев. При изготовлении теста для торта в 1-ю смесь прибавляют 0,5 чашки молока и чайную ложку ванили, предварительно смешанных, затем смешивают 2 яйца с 0,25 чашки молока и прибавляют к смеси в 2 приема, каждый раз взбивая смесь. Полученное тесто помещают в форму размерами 25,4 × 25,4 × 5,1 *см* и выпекают при 190° в течение 40—45 мин. К смеси для глазури прибавляют 0,25 чашки молока, смешанного с 1 чайной ложкой растопленного коровьего масла, полученную смесь взбивают и к ней прибавляют 1 чайную ложку ванили. С. Светов

48642 П. Защитные покрытия для карамели. Фукуда Кацура [Сёва сёкурё когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8133, 10.11.55

Пленку сложного эфира или его полимеров наносят на поверхность карамели. Получение сложного эфира. 50 ч. парафинового масла и 7,5 ч. пчелиного воска плавят при 80—100° (фракция А). Пищевой животный жир растворяют в спирт. р-ре KOH, мыла растворяют в 40—50-кратном кол-ве воды, добавляют немного эфира и упаривают массу до получения кристаллов холестерина. Кефалин разводят в небольшом кол-ве эфира, добавляют 10—20-кратное кол-во воды, промывают, отделяют слой эфира, выпаривают его и получают чистый кефалин. Растворяют 1 ч. холестерина и кефалина в 5 ч. спирта (фракция Б), выдерживают смесь фракций А и Б при 60° в течение 30 мин., при 80° в течение 30 мин., при 115° в течение 30 мин. и оставляют на 3—5 час. при ~20°. Получение полимеров сложного эфира. Сложный эфир помещают в ва-

куум-аппарат и полимеризуют 2 часа при 70 *атм* и 80—120°. Пример. Непосредственно перед упаковкой 37,5 *кг* карамели закладывают в дражеровочный аппарат, добавляют 0,3—0,5% сложного эфира или его полимера, 2—3 мин. вращают барабан, извлекают карамель и упаковывают. В. Гужавин

48643 П. **Метод обработки жареных продуктов. Гамильтон** (Method of treating cooked food products. Hamilton Elmer W.) [The Froedtert Corp.]. Пат. США 2779678, 29.01.57

Для сохранения свежести крахмалистых продуктов, обжаренных в растительном масле (напр., картофеля ломтиками, жареной кукурузы, пончиков и др.), их обваливают или опыляют после жарения солодовой мукой в кол-ве 0,35—0,52 *л* на 1 *кг* продукта в горячем состоянии или после остывания. А. Емельянов

48644 П. **Способ хранения свежих плодов. Каваниси Канти.** Японск. пат. 4427, 28.6.55

Свежие плоды перед хранением погружают в р-р тиомочевины дициандиамида или опрыскивают им поверхность плодов. Пример. Из смеси тиомочевины (80%) и дициандиамида (20%) готовят 3%-ный водн. р-р, в который на 5 мин. погружают плоды, сушат и помещают на хранение. Обработанные мандарины сохраняются в течение 3,5 летних месяцев. В. Гужавин

48645 П. **Усовершенствование способа замораживания плодов и овощей. Гуаданьи** (Procedure for preserving foods. Guadagni Dante G.) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2780551, 5.02.57

Подлежащие замораживанию плоды или овощи подвергают предварительному слабому поверхностному нагреванию для инактивации ферментов на поверхности плодов. Благодаря этому при последующем хранении замороженный продукт не темнеет. Подготовленное для замораживания сырье помещают в тару (металлич., стеклянную или картонную), плоды заливают горячим сиропом (65—100°), содержащим 30—60% сахара и 0,01—0,1% аскорбиновой к-ты (I); овощи заливают горячим 0,5—2,0 р-ром NaCl с тем же кол-вом I; тару укупоривают и содержимое встряхивают для лучшего перемешивания продукта с жидкостью. Длительность нагревания 10 сек.—10 мин., после чего тару с содержимым охлаждают и замораживают. Режим нагревания для каждого вида продукта устанавливают опытным путем. Режим нагревания должен обеспечить инактивацию ферментов плодов или овощей на глубину 0,25—0,64 *см* от поверхности, но они должны полностью сохранять цвет, вкус и свойства свежего продукта. Если горячая заливочная жидкость не обеспечивает достаточного прогревания сырья, применяется дополнительное нагревание погружением укупоренной тары в горячую воду. Пример. Свежие, очищ., нарезанные ломтиками персики закладывают в лакированную металлич. банку № 2, заливают горячим (85°) сиропом, содержащим 50% сахара и 0,1% I; банку закупоривают, погружают на 3 мин. в горячую (94°) воду, вынимают из воды, медленно вращают в течение 3 мин., охлаждают в холодной бане и замораживают. Т. Сабурова

48646 П. **Сушка вареного картофеля. Уиллард, Кординг** (Dehydration of cooked potato. Willard Miles J., Jr, Cording James, Jr) [United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2780552, 5.02.57

Патентуется способ сушки картофельного пюре на вальцовой сушилке, с помощью которого получается сухая пленка строго определенной толщины 0,1—0,15 *мм*; пленка достаточно тонка, чтобы обеспечить быстроту сушки и высокое качество продукции, но разрыва клеточной ткани и освобождения зерен крахмала (что ухудшает консистенцию пюре) при этом не происходит. Готовый продукт имеет вид легких белых пушистых хлопьев, при смешивании с водой или молоком образующих высококачественное пюре. Влажность готового продукта 4—10%. Возможна 2-ступенчатая сушка на вальцовой сушилке до влажности 11,8—25% с последующим досушиванием в любой другой сушилке. Пример. Очищ. картофель режут на ломтики толщиной 0,6 *мм*, варят на пару при атмосферном давл. 35—45 мин.; растирают в пюре на вальцовой дробилке, диам. валов 30 *см*, зазор между вальцами 1,3 *мм*. Для улучшения консистенции пюре добавляют 0,05% KCl (в виде 3,0%-ного водн. р-ра); выдерживают пюре 45 мин. при 46°, сушат на вальцовой сушилке, изготовленной из нержавеющей стали, диам. вальцов 15 *см*, длина 19 *см*, зазор между вальцами 0,18—0,23 *мм*. Продолжительность соприкосновения пюре с горячей поверхностью вальцов 12 сек. Давление греющего пара 4,4 *кг/см*. Конечная влажность продукта 7%. Для получения готового пюре 30 *г* сухих хлопьев смешивают с 103 *мл* кипящей воды и 30 *мл* молока. Т. Сабурова

48647 П. **Способ приготовления пищевого продукта из бобов сои. Нарусэ Кинтаро.** Японск. пат. 1340, 26.02.55

К вареным соевым бобам добавляют 2—5% (по весу) соли, вносят сбраживающие микроорганизмы, если нужно, добавляют витамины A, B_1, B_2, животные белки или продукты их расщепления, углеводы или сахар и соли Ca, после чего обычным способом приготовляют бобовую пасту. Пример. На 100 *г* вареных соевых бобов добавляют 3 *г* соли и 2—3 *см*³ культуры бактерий. Массу перемешивают и далее осуществляют процесс приготовления обычным способом. В. Гужавин

48648 П. **Производство мутного яблочного сока. Мацуи Нагаси** [Норинсё токай кинки ногё сикэнсётё]. Японск. пат. 39, 6.01.56

Патентуется способ произ-ва яблочного сока, содержащего соль и аскорбиновую к-ту (I) и отличающегося высокой питательностью и стойким ароматом яблок. Яблоки моют, растирают, одновременно с этим или после этого обрабатывают I в качестве антиокислителя, выжимают сок, в вакууме удаляют из него газы, быстро пастеризуют при высокой т-ре, охлаждают до 75°, разливают, плотно закупоривают и снова охлаждают. В зависимости от сорта яблок различна активность окислительных ферментов и, следовательно, быстрота побурения мякоти плода, что определяет кол-во необходимой I. Для ограничения активности ферментов одновременно используют NaCl, однако в кол-ве, не влияющем на вкус продукта. Пример. Пастеризуют и фильтруют 1 *л* сока, добавляют и растворяют 20 *г* кристаллич. I и 25 *г* NaCl. Моют и растворяют 50 *кг* яблок, опрыскивая массу р-ром I в соке. Таким образом, на 100 *г* яблок берут 0,04% аскорбиновой к-ты и 0,05% NaCl. Под прессом из массы выжимают сок, в вакууме удаляют из жидкости газы, быстро пастеризуют, разливают, плотно закупоривают и охлаждают. В. Гужавин

48649 П. **Концентрирование плодовых соков. Мак-Карти, Ирасоки** (Concentration of fruit juices. McCarthy Albert G., Irazoqui Carlos A.) [National Engineering and Development Corp.]. Пат. США 2773774, 11.12.56

При сгущении упаривание соков ведут под вакуумом при < 38°. Смесь выделяющихся паров воды и летучих ароматич. в-в пропускают через активированный уголь, задерживающий пахучие и вкусовые в-ва, которые извлекают затем из угля действия водяного пара при 85—100° при пониженном давлении. Полученный р-р эфирных масел добавляют к готовому кон-

центрату сока после его сгущения. Приведена схема установки. М. Серебряков

48650 П. Метод консервирования сгущенного и свежего молока. Борг (Method for canning evaporated and fresh milk. Borg Edward M.). Пат. США 2786213, 1.01.57

Патентуется способ приготовления стерилизованного сгущенного и обычного молока, отличающийся тем, что термич. обработка молока производится в условиях непрерывной вибрации укупоренных банок. Благодаря перемешиванию содержимого банок при вибрации как в период нагревания, так и во время охлаждения побурения молока не наблюдается, поскольку исключается пригорание, а карамелизация сводится к минимуму. Дана принципиальная схема соответствующего оборудования. Одновременно патентуется применение флуоресцентного анализа для выявления партий молока, в которых пригорание или карамелизация, не определяемые визуально, имели место до стерилизации. Г. Титов

48651 П. Диетический молочный напиток (Boisson hygiénique dérivée du lait) [Coopérative Agricole du Val-D'Or (Soc. Civile Particulière de Personnes)]. Франц. пат. 1117294, 22.05.56

Напиток готовят из сыворотки, полученной при свертывании высококачеств. пастеризованного молока и выделенной немедленно по образовании сгустка. После очистки фильтрованием и центрифугированием сыворотку пастеризуют при 85° и охлаждают до 5°; после декантации и вторичного фильтрования добавляют 10% сахарного сиропа плотностью 28° Бé, содержащего в качестве стабилизаторов виннокаменную и лимонную к-ты из расчета соответственно 0,5 и 1,0 *г/л* обработанного молока. Напиток разливают в бутылки по 250 *мл* с газированием или без него. Пастеризация в бутылках повышает стойкость продукта до 1 месяца, а стерилизация при 100—130° — до 3—6 месяцев. Напиток обладает приятным вкусом и содержит витамины и минер. соли. В. Новикова

48652 П. Детский пищевой продукт. Кранстон (Bady food. Cranston Hoy A.) [Carl S. Miner]. Пат. США 2717211, 6.09.55

В качестве одного из компонентов детского пищевого продукта патентуется смесь из сухих в-в цельного молока, полученных нагреванием и выпариванием последнего, и концентрата свободной от патогенных микроорганизмов фосфатазы молочной железы. А. Новикова

48653 П. Продукт с низким содержанием казеина (Low casein milk products and products therefrom) [Aplin & Barrett Ltd]. Австрал. пат. 164333, 11.08.55

Для изготовления продукта для детского питания или для лечебных целей кислую сыворотку обрабатывают ионообменными в-вами для снижения ее кислотности без повышения содержания ионизирующих солей. Полученный продукт смешивают с цельным, обезжиренным молоком и (или) сливками и концентрируют или сушат до получения сухого или сгущенного консервированного продукта. В. Новикова

48654 П. Пищевой продукт и способ его производства. Перно (Aliment et son procédé de fabrication. Pernot Roger). Франц. пат. 1109204, 24.01.56

Для изготовления питательного продукта, богатого витаминами и обладающего хорошими вкусовыми качествами, варят (~50° в отсутствие O_2) 3 вес. ч. дрожжей с 10 вес. ч. простокваши или свежий сыр с добавлением жира, соли, воды. Пример. Смешивают 10 *кг* простокваши, 1 *кг* сливочного или растительного масла, 3 *кг* богатых витаминами пивных дрожжей, 0,115 *кг* соли, 0,15 *кг* соли плавителя («Progil D6», «Joha S9»), 4,5—6,5 *л* воды и варят в вакууме или в атмосфере инертного газа до получения однородной массы, стерилизуют и охлаждают. Полученный продукт содержит 54—58% влаги и 40% жира в сухом в-ве. Молоко для приготовления простокваши или сыра предварительно подвергают действию УФ-лучей для обогащения витамином Д. А. Марш

48655 П. Способ сушки жиросодержащих веществ, в частности сливок. Фроке (Procédé de déshydratation des corps gras et plus particuliérement des crémes de lait. Froquet Leonard). Франц. пат. 1118027, 30.05.56

Для получения сухого молочного продукта высокой стойкости к сливкам прибавляют декстрины, обладающие гидрофобными свойствами (напр., ахродекстрин, альдодекстрин, декстрины, образующиеся под действием амилазы на крахмал, и смесь декстринов), из расчета: сливки 50—80%, декстрин 50—20%. В качестве антиокислителя в смесь вводят аскорбиновую к-ту (1%), токоферол или нордигидрогваяретовую к-ту в кол-ве 1 : 100 000 и затем сушат продукт сублимацией при т-ре ~50°. Сухой продукт размалывают до желаемой тонкости. Полученный продукт содержит 15—25% жира и < 3% влаги. В. Новикова

48656 П. Метод приготовления натурального сыра со съедобной коркой. Шульц (Verfahren zur Herstellung von Naturkäsen mit eßbarer Rinde. Schulz Max Erich) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937802, 12.01.56

Патентуется способ произ-ва натурального сыра со съедобной коркой путем нанесения на его поверхность тонкого слоя плавленого сыра. Сыры смачивают водой или р-ром соли, затем покрывают сухими порошкообразными молочными продуктами, напр. сухим сыром, пищевым казеином, сухим молоком или их смесью. Затем сыры еще раз смачивают, упаковывают и пастеризуют. Пример. Сыр ромадур весом 100 *г* очищают от красной слизи и погружают на 3 часа в 5%-ный р-р NaCl. На влажную и скользкую поверхность сыра наносят порошок сыра, который тотчас же превращается в плавленый сыр. На 100 *г* сыра расходуется 1—3 *г* порошка сыра. В результате сыр покрывается пленкой толщиной 0,5 *мм*. Сыр упаковывают в алюминиевую фольгу и пастеризуют в струе пара 3 мин. Сливочный сыр весом 500 *г* покрывают смесью из 50 ч. порошка сыра и 50 ч. легкорастворимого сухого обезжиренного молока распылительной сушки. Расход смеси ~5 *г*. Сыр, помещенный на 10 сек. в нагретую паром камеру, увлажняется с поверхности, и порошкообразная пленка становится клейкой. Сыр упаковывают в фольгу и пастеризуют 3 мин. при 100°. Е. Жданова

48657 П. Приготовление сырного крема повышенной нежности способом плавления. Эберле (Verfahren zur Herstellung feiner und milder durch Schmelzen gewonnener Käsecremes (Käsezubereitungen). Eberle Ludwig). Пат. ФРГ 1008097, 17.10.57

Для приготовления сырного крема особо нежной и мягкой консистенции с фруктовыми или ягодными соками в нагретую сырно-масляную смесь вводятся соки по окончании процесса плавления. Этот способ обеспечивает более выраженный вкус продукта и исключает типичный горьковатый привкус фосфата-плавителя. Пример. Смесь из 28 *кг* эмментальского сыра, 18 *кг* масла, 1,4 *кг* фосфата-плавителя и 14 *л* воды плавят при 85—95°. Затем вводят 2 *л* виноградного или 1 *л* яблочного сока, смесь выдерживают ~1 мин. и расфасовывают обычным способом. Г. Титов

48658 П. Восковой состав для молочной промышленности. (Dairy wax composition) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 720354, 15.12.54

Патентуется состав, содержащий в основном очищенный кристаллич. парафин с т. кип. ≤ 32° при давл.

10 *мм*, микрокристаллич. воск и (или) полиэтилен мол. в. 4000—22 000. В качестве микрокристаллич. воска применяют нефтяной воск с т. пл. > 63°, содержащий 1—10% масла. Кристаллич. парафин может быть получен из парафинового дистиллята, путем отпрессовывания или извлечения р-рителем, напр., метилэтилкетоном или толуолом, и обезмасливания. Г. Н.

48659 П. **Метод производства пищевого продукта с высоким содержанием белка. Бойер** (Method of manufacturing a high protein food product and the resulting product. Boyer Robert A.) [Swift & Co.]. Пат. США 2730447, 10.01.56

Патентуется способ произ-ва волокнистого пищевого продукта с высоким содержанием белка. Белок диспергируют в дисперсионной среде с добавлением небольших кол-в модифицирующего агента. Полученную массу пропускают под давлением через пористую мембрану в коагуляционную ванну с кислотно-солевым р-ром, где она осаждается в виде тонких нитевидных волокон с равномерным распределением в них модифицирующего агента. Для произ-ва продукта используют белки сои, кукурузы, арахиса, казеина. Для придания продукту вида, цвета, вкуса и других характерных особенностей мяса, в него вводят витамины, рыбий жир, прованское масло, эфирные масла, обезжиренное сухое молоко, крахмал, гидрированные растительные и животные жиры, моноглутамат натрия, гидролизаты белков, пряности, клейкие в-ва, ароматич., вкусовые, пигменты, красители. Пример. Р-р, содержащий 2400 *г* казеина, 48 *г* NaOH и 7,6 *л* воды, фильтруют и дезаэрируют обычным способом, добавляют 240 *г* (10% от веса белка) расплавленного гидрированного растительного или животного жира высшего сорта и энергично перемешивают до полного эмульгирования жира. Затем смесь продавливают через фильеры в р-р к-ты. Полученные волокна отжимают, промывают и исследуют под микроскопом для обнаружения жира внутри волокон. Для придания вкуса в р-р добавляют специи, красители, прованское масло. Готовый продукт имеет однородный красно-коричневый цвет. Приведено пять микрофотографий поперечного разреза белковых волокон. К. Степчков

48660 П. **Способ производства заменителя мяса при регулировании рН. Бойер, Сейверт** (Method of preparing imitation meat products (pH control). Boyer Robert A., Saewert Harold E.) [Swift & Co.]. Пат. США 2730448, 10.01.56

Патентуется улучшение способа произ-ва пищевого продукта с высоким содержанием белка (пат. США № 2730447, 10.01.56 г., см. выше) путем регулировки рН. В результате обработки волокон в нейтрализующем р-ре рН повышают с 3,0 до 4,0—7,0, что улучшает их структуру и повышает водопоглотительную способность. Регулировка рН ликвидирует кислый вкус, жесткость и сухость волокон и устраняет операцию промывки. Пример. Пучки волокон казеина или белка соевых бобов в кол-ве 2,3 *кг* помещают в 12%-ный р-р соли и медленно перемешивают при 32° и рН ~ 6,0 (добавлением 3,5% р-ра NaOH). рН волокон при этом повышается с 3,0 до 5,5, для чего требуется 150 *мл* 3,5% р-ра NaOH, добавляемого в течение 30—60 мин. Обработанные волокна обладают строением и плотностью натурального мяса. При обработке волокон из белка соевых бобов нейтрализующий р-р содержит уксусную к-ту и имеет рН 6,8. По мере перемешивания рН волокон увеличивается с 3,0 до 6,2. Кроме казеина и соевых бобов, могут быть использованы: арахис, клейковина кукурузы, белок гороха, пшеницы и овса. К. Степчков

48661 П. **Способ обработки яичного белка. Ллойд, Гарриман** (Method of treating egg whites. Lloyd William E., Harriman Louis A.) [Armour and Co.]. Пат. США 2776214, 1.01.57

Для предотвращения зараженности яичного белка патогенными бактериями (главным образом из рода *Salmonella*) его перед замораживанием сначала нагревают до 38—55° (предпочтительно 46—52°) в течение 0,5—5,0 мин. (предпочтительно 1—3 мин.) для инактивирования каталазы, содержащейся в нем, без ухудшения его свойств; затем при 38—55° его обрабатывают H_2O_2 бактерицидной конц-ии 0,075—1,5% по объему (обычно 0,075—0,3%). Пример. 454 *кг* свежеотделенного белка из охлажденного бака пропускают через пластинчатый теплообменник, где в течение 2 сек. он нагревается до 49°, и отсюда через систему труб, обеспечивающую прохождение его в течение 2 мин., белок поступает в открытый резервуар, причем к белку при непрерывной подаче со скоростью, рассчитанной на создание 0,2%-ной конц-ии H_2O_2, добавляют 35%-ную H_2O_2; отсюда через герметичный трубопровод длиной, рассчитанной на прохождение всего кол-ва белка в течение 2 мин., смесь поступает в чан с помещенным в нем змеевиком с охлаждающим рассолом, где т-ра ее быстро понижается до 32°. Для разложения H_2O_2 к стерилизованному белку прибавляют 0,5 *г* препарата, содержащего 1 : 3000 каталазы, и оставляют на 1,5 часа, в течение которых т-ра белка снижается до 7°, затем его расфасовывают и замораживают. С. Светов

48662 П. **Удаление сахаров действием ферментов. Болдуин** (Removal of sugars by enzymatic process. Baldwin Robert Russel) [Ben L. Sarett]. Пат. США 2744017, 1.05.56

Для удаления глюкозы из яичного белка перед сушкой к нему в водн. среде добавляют в стехиометрич. излишке H_2O_2 и ферментный нежизнеспособный препарат, обладающий высокой активностью каталазы и оксидазы глюкозы. H_2O_2 прибавляют постепенно в кол-ве и в течение времени, необходимых для превращения большей части глюкозы в глюконовую к-ту. Вместо H_2O_2 и каталазы может быть введен свободный O_2. Ферментный препарат добавляют в кол-ве, обеспечивающем 21,8 ед. активности оксидазы глюкозы на 1 *кг* сырого яичного белка. Обработка предотвращает изменение цвета сухого яичного белка при хранении. Способ применим для обработки картофеля, кокосового ореха, зернопродуктов. С. Светов

48663 П. **Способ приготовления блюд из свежей рыбы и моллюсков, сваренных в сое. Канаки Сэйдзабуро.** Японск. пат. 40, 6.01.56

Свежую рыбу и моллюски варят в кипящей воде или прессованием отжимают клеточный сок и погружают в р-р, содержащий соевое масло, древесный уксус, сахара, пряности и чеснок. Затем рыбу извлекают, р-р кипятят и снова в него погружают рыбу. Такая обработка является более быстрой, увеличивает срок хранения продукта, удаляет специфич. запах, ароматизируя продукт, и удешевляет его произ-во. Пример. Очищ. от раковин съедобные моллюски варят в кипятке или при легком прессовании отжимают клеточный сок. К 18 *л* соевого масла прибавляют 3,6—5,4 *л* древесного уксуса, 18 *г* протертого чеснока и сахар. В полученный р-р погружают моллюски на 2—6 час., после чего их извлекают, а р-р кипятят, закладывая в него 37,5 *г* гвоздики в матерчатом мешочке, в кипящий р-р снова на 15 мин. погружают моллюски. Для осветления добавляют небольшое кол-во просяного желе и варят еще 10 мин. При необходимости на этой стадии можно добавить пряностей. В. Гужавин

48664 П. **Способ выделения жира и белка из животного сырья. Борк** (Sätt för utvinning av olja och proteiner ur animaliskt material. Borck A. E. G.) [AB Separator]. Шведск. пат. 157802, 12.02.57

Патентуется способ выделения жира и белка из жидкости Ж, отпрессованной от сырья животного происхождения, напр. рыбы. Жидкость отделяют от осадка на центрифуге, затем от части жира на другой центрифуге, сгущают в 1-м корпусе (с пластинчатым нагревателем) выпарного аппарата, затем последовательно в остальных корпусах, причем между сгущениями в 1-м и 2-м или во 2-м и 3-м корпусах выпарного аппарата жидкость освобождают центрифугированием от осадка и жира. Очистка поверхностей нагрева 1-го корпуса выпарного аппарата облегчается пластинчатой формой нагревателей. К. Герцфельд

48665 П. Обработка водных дисперсий. Роленд (Treatment of aqueous dispersions. Roland Charles T.) [Calgon, Inc.]. Канадск. пат. 510121, 15.02.55

Патентуется способ стабилизации водн. дисперсии сухого молока и какао, составной частью которой является водорастворимое соединение металла, способное изменять вязкость дисперсии альгината. К дисперсии добавляют молекулярно-дегидратированный фосфат в таком кол-ве, чтобы ионы Са, содержащиеся в молоке, были удалены не полностью. Часть их должна остаться в р-ре и при добавлении водорастворимого альгината реагировать с ним, причем должна прореагировать только часть добавленного альгината. Г. Малышкина

48666 П. Стойкий экстракт кофе. Потье (Café liquide destiné à être conservé et son procédé de fabrication. Potier Jean-Pierre). Франц. пат. 1127518, 18.12.56

Экстракт кофе стерилизуют под давлением, напр. в автоклаве, при 115° в течение 10 мин., не допуская кипения во избежание потери аромата, фильтруют и разливают в стерилизованную стеклянную тару. При герметичной укупорке экстракт сохраняется длительное время. Экстракт можно газировать до или после стерилизации. М. Пасманик

48667 П. Флуоресцентная лампа для облучения листового табака. Фукумото, Цутому [Хитати кэйко рампу кабусики кайся]. Японск. пат. 416, 24.01.56

Для облучения табачных листьев после сушки рекомендуют использовать люминесцентные лампы с люминофором, содержащим, напр., ортофосфат кальция с максим. излучением 6500 A (21 ч.), кремнекислый кальций — 6100 A (6,5 ч.), галофосфат кадмия или кальция — 5850 A (12 ч.), кремнекислый цинк — 5250 A (3 ч.), галлофосфат кадмия или кальция — 4800 A (54,5 ч.), вольфрамат кальция — 4600 A (3 ч.). А. Фрадкин

48668 П. Водонепроницаемая прокладка для упаковки табачных изделий. Канэмацу Нобору [Нихон сэмбай кося]. Японск. пат. 1493, 20.03.54

К конц. водн. р-ру поливинилового спирта добавляют равное кол-во эмульсии поливинилацетата. Полученное соединение обеспечивает водонепроницаемость при изготовлении и упаковке табачных изделий. Пример. 30—40 ч. поливинилового спирта (степень полимеризации 1500, чистота 92%) нагревают и растворяют в 100 *г* воды; получают плотную, вязкую массу. Добавляют 100 *г* эмульсии поливинилацетата (вязкость 250 *спуаз*) и размешивают до получения однородной массы, которую применяют при произ-ве табачных изделий, их упаковке и изготовлении папиросных коробок. В. Гужавин

48669 П. Приготовление консервированной пасты кэрри. Мидзугаки Тосимаса, Кавадзима Сиро. Японск. пат. 1832, 19.03.55

Патентуется способ произ-ва консервированной трехслойной пасты. Слои накладывают один на другой и консервы пастеризуют при сравнительно низкой т-ре. При употреблении в пищу слои перемешивают или используют в любой комбинации. Пряности 1-го слоя требуют обработки в масле при 180—190° (белый кунжут, перец красный, кардамон и синтетич. пряности: миристицин, цинеол, борнеол). Пряности 2-го слоя требуют обработки в масле при 160—180° (перец, горчица, чеснок, синтетич. пряности: α-адипинен, дипентен, анетол). Пряности 3-го слоя обрабатывают кипятком (гвоздика, сушеный имбирь, репчатый лук и синтетич. пряности). Пример. 1-й слой: 900 *г* кунжутного масла нагревают до 185°, добавляют 300 *г* мелко толченого красного перца, 150 *г* порошка кардамона, 800 *г* молотого белого кунжута и варят. 2-й слой: 900 *г* кунжутного масла нагревают до 165°, добавляют 170 *г* перца, 230 *г* горчицы, 200 *г* дробленого чеснока и 400 *г* томат-пюре. 3-й слой: в 400 *г* кипятка кладут 550 *г* хорошо промытого, мелко нарезанного чеснока, 40 *г* луковиц тюльпана, 850 *г* репчатого лука, кипятят, добавляют 800 *г* соли, 140 *г* глутамата Na с добавлением белковых в-в и перемешивают. После охлаждения получают 1-го слоя 1910 *г*, 2-го 1620 *г*, 3-го 1940 *г*. Помещают в банку сначала 3-й слой, затем 2-й и сверху 1-й слой и пастеризуют при ⩽ 85°. В. Гужавин

48670 П. Получение ароматических и вкусовых приправ из сои. Такахаси Тэйдзо. Японск. пат. 1830, 19.03.55

Bacillus sporogenes non-saccharolyticus n. sp., вновь открытые грамположительные бактерии, принадлежащие к роду *Bacillus* семейства *Bacillaceae*, способствуют образованию ферментов, весьма сильно расщепляющих белки. При внесении в соевые бобы при pH 7,0—7,8 и 25—55° они ускоряют расщепление белков, повышают усвояемость продукта и ингибируют сапрофиты. При нагревании с добавлением небольшого кол-ва неорганич. к-т это действие усиливается. Краткая характеристика: споры размером (0,4—1,2) × (1,2—2,9) μ, овальноцилиндрич. формы, образуются внутри клетки. Спорангий яйцеобразный или цилиндрический, в любом случае слегка разбухший. Бактерии размером (0,45—0,75) × (1,3—3,6) μ, грамположительны, существуют раздельно или образуют небольшие цепочки, концы закруглены и однородно окрашены. Бактерии оказывают на желатину сильное разжижающее действие (при 37° на 3-й день). Агар превращают в вязкое в-во со складчатым налетом, на нижней кромке которого замечается осадок, жидкость получает белый или кремовый оттенок. При 45—53° агар желтеет или буреет. Бульон равномерно мутнеет, образуется толстая крепкая пленка. Быстро пептонизируют молочную питательную среду. В молочном агаре гидролизуют казеин. В картофельной среде быстро размножаются и образуют пленку. Нитриты переводят в нитраты. Гидролизуют крахмал. Не образуют к-т и газов из глюкозы, фруктозы, галактозы, маннозы, мальтозы, сахарозы, маннита, декстрина, рамнозы, инулина, лактозы, ксилозы, арабинозы и глицерина. Оптимальная т-ра культивирования 30—37°, допустимая 50—53°. Пример. Нейтрализуют питательную среду в течение 20 мин. под высоким давлением, пастеризуют при 115—120°, охлаждают и высевают культуру. Рост длится при т-ре 37° в течение 2 суток. 1000 *кг* обезжиренных соевых бобов замачивают в холодной воде или кипятке. При pH 7,0 закладывают в бродильный чан и добавляют 2500 *л* культуральной среды. Помешивая и иногда вентилируя, массу выдерживают при 50° в течение 2 суток, затем т-ру понижают до 37°. В результате получают пастообразную массу. В массу добавляют 211 *кг* 35%-ной HCl, размешивают, кипятят в течение 7 час. до содержания 0,6% азота аминокислот, затем охлаждают, нейтрализуют 121 *кг* кальцинированной соды, добавляют 399 *кг* соли, растворяют ее, фильтруют и очи-

щают при комнатной т-ре, получая 300 *л* соевой приправы. В. Гужавин

48671 П. **Приготовление пищевого продукта или приправы из сои или соевого соуса. Фудзисава Синкити.** Японск. пат. 4443, 28.06.55

К соевым бобам добавляют обработанные к-той или щелочью пшеничные отруби, аминокислоты, рыбную муку, выжимки куколки шелкопряда или в-ва, содержащие животные белки, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $NaNO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ или другие неорганич. соединения азота. Массу пропаривают, вносят бактерии из «натто», сенную палочку, бактерии из батагов, добавляют дрожжи, пшеничную муку, крахмал. После некоторого отвердения массу формуют, нагревают на пару и сушат. Настоящий продукт используют как самостоятельно, так и в качестве приправы. Пример. Растертые отруби (30 *кг*) помещают в 4%-ный р-р каустич. соды (27 *кг*), пропускают пар (10 мин. при 80°) и нейтрализуют HCl. Полученную массу вместе с рыбной мукой (1875 *г*), выжимками куколок шелкопряда (20,6 *кг*), $(NH_4)_2SO_4$ (187,5 *г*) помещают в 32,4 *л* кипятка, перемешивают, добавляют к обезжиренным соевым бобам (56 *кг*), покрывают, оставляют на 2 часа, затем 4 часа варят на пару, выдерживают 8 час., охлаждают до 45°, помещают в термостат, вносят бактерии из «натто», перемешивают, тонко (4 *см*) раскатывают, ленты помещают одну на другую и оставляют при 43°. Когда т-ра массы превысит 48°, ее размешивают и охлаждают, выдерживают 1 сутки, толкут и помещают в ванну с мешалкой, где смешивают с водой и пшеничной мукой, добавляют 18 *л* дрожжевого р-ра и, помешивая, пропускают сжатый воздух. Через 10 час. добавляют 97,5 *кг* пшеничной муки, формуют в виде зерен, помещают на металлич. сетке в автоклав, 20 мин. пропаривают под давл. 2 *атм*, охлаждают, сушат на воздухе и получают 210 *кг* готового продукта. Если применяют отруби, не обработанные щелочью, то в процессе произ-ва добавляют аминокислоты. В. Гужавин

48672 П. **Производство соевой пасты. Нарусэ.** Японск. пат. 37, 6.01.56

Патентуется способ приготовления соевой пасты с применением молочнокислых бактерий. Получают ароматный, питательный, хорошо сохраняющийся продукт. Пример. К 100 *г* сваренных на пару бобов добавляют 0,5—1 *г* сахара (для питания молочнокислых бактерий), 2—3 *мл* закваски, содержащей бактерии из «натто» и молочнокислые бактерии, размешивают и выдерживают при 36—40°. В. Гужавин

48673 П. **Приготовление соевой пасты с рыбной мукой. Утияма, Коямa.** Японск. пат. 35, 6.01.56

Растирают соевую пасту, добавляют соевую муку и воду, смешивают, пропаривают и получают культуральную среду, в которую вносят бактерии из «натто». К полученной массе прибавляют муку, смешивают, помещают в бак с двойными стенками, нагревают и сушат до порошкообразного состояния. К порошку добавляют свежетертое филе рыбы, размешивают, опять помещают в бак и сушат, после чего добавляют соевое масло, съедобные морские водоросли, кунжут, смешивают, снова помещают в бак, нагревают, сушат и получают вкусный, питательный, длительно сохраняющийся продукт. Пример. К 270 *г* соевой пасты прибавляют 30 *г* соевой муки и 30 *г* воды, смешивают, пропаривают в течение 1 часа и получают культуральную среду для бактерии из «натто». На поверхность массы разбрызгивают жидкость, содержащую бактерии из «натто», помещают в термостат при 50°. Затем постепенно снижают т-ру до 30° и через 20 мин. массу извлекают, добавляют 300 *г* соевой муки, размешивают и помещают в чан с двойными стенками, где нагревают и сушат. Массу измельчают в спец. машине для получения порошка. Затем добавляют 350 *г* протертого филе рыбы, размешивают, опять помещают в чан для сушки и сухую массу размалывают. Измельченную массу снова помещают в чан, добавляют по каплям 150 *г* соевого масла, нагревают, сушат и кладут в нее мелко протертые водоросли и кунжут, смешивают, охлаждают и вводят небольшое кол-во кальция и витаминов А, В и С. В. Гужавин

48674 П. **Аппарат для изготовления приправ. Джофф, Липшулц** (Apparatus for producing dressing. Joffe Morris H., Lipschultz Melvin) [The Emulsol Egg Products Corp.]. Пат. США 2776119, 1.01.57

Патентуется усовершенствование способа введения инертного газа (напр., N_2 или CO_2) в смесь ингредиентов майонеза или заправки для салата на пути ее непрерывного или полунепрерывного транспортирования из контейнера для составления и перемешивания смеси в аппарат (напр., коллоидную мельницу) для ее эмульгирования. Усовершенствование улучшает качество и повышает однородность продукта и состоит в основном в том, что при подводе газа осуществляется автоматич. регулирование скорости его движения в газопроводе с помощью газометра и системы клапанов, насосов, реле и других средств контроля, обеспечивающих равномерное диспергирование газа в смесь в кол-ве, оптимальном с точки зрения качества окончательного продукта и его стабильности при хранении. Приведены схемы аппарата и системы регулирования подачи газа. С. Светов

48675 П. **Приготовление пищевой соли для маринада, содержащего пивные дрожжи и молочнокислые бактерии. Нагаи Юдзи.** Японск. пат. 9134, 15.12.55

Экстракт рисовых отрубей смешивают с пшеничной мукой, добавляют немного дрожжей и пекут хлеб. Хлеб размалывают, добавляют солод и приготовляют закваску (иногда добавляют культуру молочнокислых бактерий), сушат при низкой т-ре, растирают и добавляют большое кол-во соли. Продукт стоек и употребляется для засолки овощей. Пример. 5 *кг* рисовых отрубей помещают в 10 *л* воды (40°), экстрагируют под давлением, в центробежном сепараторе отделяют осадок, получают 8 *л* экстракта, смешивают его с 20 *кг* пшеничной муки и 250 *г* дрожжей, оставляют на несколько часов и на пару пекут хлеб. Хлеб размалывают, добавляют 300 *г* солода и оставляют бродить при 25—30°. Через 70 час., когда т-ра массы достигает 40°, вносят 1,5 *л* культуры молочнокислых бактерий, оставляют на 20 час. при 30°, сушат при т-ре $\leqslant$ 40°, растирают (50 меш) и получают 23 *кг* сухой закваски. 180 *кг* соли смешивают с закваской, смесь расфасовывают по 375 *г* и упаковывают в полиэтилен. При засолке на 1 *кг* овощей добавляет 112—130 *г* сухой или размоченной смеси, выдерживают 1—2 суток летом и 4—5 суток зимой. В. Гужавин

48676 П. **Способ производства пищевого льда. Ито Масао, Сугита Нобуо** [Нихон рэйдзо кабусики кайся]. Японск. пат. 5487, 6.08.55

Патентуется способ изготовления льда в банках. В банку, залитую водой, опускают резиновые трубки, в которые заключены трубки меньшего диаметра. Во внутренние трубки поступает рассол, через нижние их концы выходит во внешние трубки и, поднимаясь вверх, удаляется наружу — в ванну с рассолом. Циркуляция рассола замораживают воду. После окончания процесса резиновые трубки легко удаляются из банки без нарушения целости льда. А. Фрадкин

48677 П. **Препараты аминокислот, повышающие питательность и улучшающие вкус пищевых продуктов. Исэки Мунэхиро** [Исэки Мунэхиро, Кобая-

си Ута, Кобаяси Дзёдзиро]. Японск. пат. 1829, 19.03.55

Кристаллы комплексной соли глутаминовой и соляной к-т, являющиеся продуктом расщепления растительных белков, в определенной пропорции смешивают с таурином (аминосульфокислота), который является продуктом расщепления животных белков, извлеченных из моллюсков. После консервирования при низкой т-ре получают соединение, повышающее питательность и улучшающее вкус пищевых продуктов. Пример. 1 моль комплексной соли глутаминовой и соляной к-ты и 0,027 моля таурина при 50° смешивают и растворяют в 3—5-кратном кол-ве воды, обесцвечивают активированным углем, фильтруют, помещают в эмалированный сосуд, при 110° концентрируют до 1/3—1/5 первоначального объема, охлаждают и выделяют кристаллы. Кристаллы промывают в спирте и сушат в естественных условиях, либо нагревают до 60°, выпаривают воду и летучие в-ва и получают мелкие белые кристаллы с т. пл. 221°, легко растворимые в воде. Полученное высокопитательное в-во добавляют в рацион больных (1—2 *г* в сутки) и грудных детей (0,1—0,2 *г* в сутки). В. Гужавин

48678 П. Упаковка, предупреждающая окисление пищевых продуктов. Пулман, Портер (Antioxidant wrapper for foods. Pullman Joseph C., Porter Rotheus B., Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2758032, 7.08.56

Патентуемая упаковка предупреждает прогоркание твердых, полутвердых и вязких жиросодержащих продуктов (вызываемое окислительным действием кислорода воздуха). Антиоксиданты (А) добавляют не в пищевые продукты, а к упаковочному материалу, из которого изготовляют контейнеры или в который завертывают продукты. Преимущества этого способа: уменьшение расхода А, возможность безопасного использования разнообразных типов А; отпадает необходимость в растворении или диспергировании А в продуктах. Бумагу для упаковки небольшого размера блоков масла, свиного жира олеомаргарина, гидрогенизированных жиров и т. д. пропитывают фенольными А (0,01—1% от веса упаковочного материала). Мучные кондитерские изделия упаковывают в коробки из многослойного картона с плотно пригнанными крышками, внутренний слой упаковки пропитывают А, распределенными в парафине. А получают конденсацией фенолов или смесей фенолов с НСНО. Для дифенолов берут индивидуальный фенол, для трифенолов — смесь *n*-крезола с 2,4-диалкилфенолом (2-изопропил-4-метилфенолом, 2-бутил-4-метилфенолом и др.). Напр., 2,6-ди-(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метилбензил)-4-метилфенол получают, конденсируя смесь 1 моля *n*-крезола и 2 молей 2-*трет*-бутил-4-метилфенола с 2 молями НСНО. С успехом применяют также 2,6-ди-(2-окси-3,5-диметилбензил)-4-метилфенол. В. Гурин

48679 П. Насос для жидких пищевых продуктов фармацевтических препаратов и жидких химреагентов. Берделле-Хильге, Шнейдер, Блессинг, Штёр (Pump for liquid foods, drugs, and liquid chemicals. Berdelle-Hilge Philipp, Schreiner Philipp, Blessing Wilhelm, Stöhr Richard) [Philipp Hilge]. Пат. США 2773454, 11.12.56

Патентуется двух- или многоступенчатый центробежный насос с регулируемой производительностью при постоянной скорости вращения вала двигателя без понижающей или повышающей передачи. Основными частями насоса являются: цилиндрич. корпус, внутри которого помещаются два или более лопастных рабочих колеса с двумя для каждого колеса неподвижными направляющими, примыкающими с двух сторон к колесу; электродвигатель; вал — общий для рабочих колес и двигателя; в конце корпуса, противоположном тому, где расположен двигатель, находятся приемное и разгрузочное отверстия для перемещаемой жидкости; к ним примыкают соответственно всасывающий и напорный каналы для перемещения жидкости внутри корпуса; поворотная задвижка обеспечивает изменения параллельного соединения рабочих колес на последовательно, и наоборот; задвижка расположена между двумя соседними рабочими колесами сбоку по отношению к главному валу насоса; она служит также для изменения площади поперечного сечения подводящего и отводящего каналов для жидкости; вторая поворотная задвижка, установленная соосно с валом, служит для попеременного соединения отверстий корпуса соответственно с засасывающим и нагнетательным каналами. Приведены схемы. С. Светов

См. также раздел *Техническая биохимия* (выпуск Биологическая химия) **и рефераты**: Метод определения аскорбиновой к-ты 17790Бх. Пшеничная β-амилаза 17642Бх. Св-ва липидов гороха, пораженного *Asp. flavus* 18068Бх. Липиды рыбы 18159Бх. Витамин B_{12} и фолиновая к-та в сыре 18651Бх. Питательная ценность пищевых в-в 18664Бх. Влияние γ-облучения на содержание тиамина в говядине 18665Бх. Выход пищевых продуктов и потери при варке под давлением 18666Бх. Очистка сточных вод молочных з-дов 46236, 46237

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

48680. Производство пластмасс в различных странах мира. Хирабаяси, Такадзи, Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 10, 1—11 (японск.)

48681. Развитие промышленности пластмасс в Чехословакии. Гнидек (Développement de l'industrie des matières plastiques en Tchécoslovaquie. Hnidek Jaroslav), Offic. matières plast., 1957, 4, № 38, 82—90 (франц.)

Промышленность пластмасс в Чехословакии выпускает 9 видов пластмасс против 30 имеющихся на мировом рынке; произ-во пластиков на душу населения в год составляет 2 *кг* вместо 5—6 *кг* в ФРГ и Англии, однако в ближайшие годы отставание пром-сти пластмасс будет преодолено и организован промышленный выпуск кремнийорганич. высокополимеров, полиэтилена, поливинилацетата, сополимеров хлорвинила, поливинилбутираля, полистирола, пилиизобутилена, полихлортрифторэтилена. Значительные успехи достигнуты чехословацкой пром-стью в разработке полиэфирных стеклопластиков и ряда изделий из них, в частности крупногабаритных. Л. Песин

48682. Общество по исследованию пластмасс и немецкий институт пластмасс в Дармштадте. Де-де-Стерно (Die Forschungsgesellschaft Kunststoffe

und das deutsche Kunststoffinstitut in Darmstadt. Dees de Sterio A.), Kunststoffe Plastics, 1957, 4, № 2, 179—182 (нем.)

Краткий очерк развития исследований по пластмассам и их испытаниям в Германии. Отмечено, что в 1957 г. в Дармштадте (ФРГ) организован ин-т пластмасс с отделениями: физики, химии и физ. химии, испытательного с опытной установкой и научно-технич. документации. Л. Песин

48683. **Свойства пластмасс. Станилов** (Технически свойства, предимства и недостатъци на пластмасите. Станилов Н.), Техника (Бълг.), 1957, 6, № 6, 18—21 (болг.)

Краткий обзор свойств и применения пластмасс. Приведены данные по произ-ву пластмасс за 1955 г. в Западной Европе и США. Отмечено, что в Болгарии производят фенопласты, галатит, карбамидные пластики и клеи; в последнее время начат опытный выпуск оргстекла; освоено произ-во поропластов на основе мочевиноформальдегидных смол. Библ. 7 назв. Л. Песин

48684. **Пластмассы и каучуки. Госс** (Plastics and rubbers. Goss Wyman), Mech. Engng, 1957, 79, № 8, 727—730 (англ.)

Обзор свойств пластмасс на основе поливинилхлорида, полистирола и полиэтилена (в частности, подвергнутого облучению), фенольных, меламиновых смол, полиамидов, некоторых эластомеров (полиизоцианатных, хайкара) и др. Отмечено, что начат промышленный выпуск полиметилстирола с более высокой теплостойкостью, чем полистирол (изделия из полиметилстирола после выдержки в кипящей воде имеют усадку $\leqslant 0,3\%$), большой интерес представляет полимерный формальдегид «дельрин» с весьма низким водопоглощением, высокой светостойкостью и значительной деформационной теплостойкостью ($\sim 170°$). Л. Песин

48685. **К вопросу применения пластических масс в горной промышленности. Менковский М. А., Каплунов Р. П., Лосев Б. И., Коваленко А. Н.,** Сб. научн. работ, Моск. горн. ин-т, 1957, вып. 1, 65—75

Обзор основных типов термореактивных пластмасс и термопластов и постановка вопроса о целесообразности более широкого применения пластмасс в горной технике, в частности для изготовления ряда узлов шахтного оборудования. Л. Песин

48686. **Крепления из пластмасс.**— (Which plastics fastener?—), Mod. Plastics, 1957, **34**, № 8, 113—116, 214, 216, 218, 220, 223 (англ.)

Разнообразные свойства пластич. материалов позволяют широко применять их для изготовления болтов, гаек, шурупов, шайб, скобок, заклепок и др. Наибольшее применение находят найлон, полиэтилен, полистирол, прочный к удару, поливинилхлорид, политетрафторэтилен и стеклопластики. Рассмотрены различные виды деталей для крепления, выпускаемые фирмами США, и возможности их применения в авиастроении и других отраслях пром-сти. В. Лапшин

48687. **Изготовление синтетических смол под жемчуг.** — Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 4, 91—93 (японск.)

Изложен метод изготовления жемчужного вида целлулоида, полиакрилатов, поливинилхлорида, казеиновых пластмасс, полиэфиров, полистирола и полиэтилена. В. Иоффе

48688. **Свойства прочности термопластов при высокой скорости приложения нагрузки. Стрелла, Гилман** (High-loading-rate tensile properties of thermoplastics. Strella Stephen, Gilman Lucius), Mod. Plastics, 1957, 34, № 8, 158, 160, 163, 166, 238—239 (англ.)

Исследованы свойства прочности (П) на растяжение полиэтилена (I), поливинилхлорида (II), полистирола, ацетобутират целлюлозы, полиамида, полиуретана, этилцеллюлозы и ацетилцеллюлозы при высокой скорости приложения нагрузки, когда излом образцов происходил в интервале времени от 0,006 сек. до 0,038 сек. Для сравнительных целей все материалы были исследованы при двух низких скоростях при постоянной скорости увеличения нагрузки. Жесткий II испытан при 11 различных скоростях со временем излома в пределах от 0,006 сек. до $2,9 \cdot 10^3$ сек. Влияние увеличения скорости на П при растяжении одинаково для материалов, сходных по составу. Материалы на основе I показывают относительно малое увеличение П с увеличением скорости; но увеличение П, больше для I с большим мол. весом. Различные типы II показывают очень заметное увеличение П при высоких скоростях. Увеличение скорости приложения нагрузки вызывает повышение П на растяжение для всех исследованных материалов. В. Лапшин

48689. **Аналитическая химия пластмасс. III. Анализ полиэфиров терефталевой кислоты. IV Простой качественный метод определения полимеров. V. Анализ пластификаторов и сырья для лаков методом аминолиза. VI. Идентификация и анализ многоатомных спиртов. Тинаус, Шрёдер** (Beiträge zur analytischen Chemie der Plaste. III. Analyse der Polyester aus Terephthalsäure. IV. Ein einfacher qualitativer Nachweis für Eukolloide. V. Analyse der Weichmacher und Lackrohstoffe durch Aminolyse. VI. Identifizierung und Bestimmung von Polyolen. Thinius Kurt, Schröder Elisabeth), Plaste und Kautschuk, 1955, 2, № 11, 245—246; № 12, 275; Chem. Technik, 1956, 8, № 6, 323—330; № 7, 395—401 (нем.)

III. Полиэтиленгликольтерефталат определяют омылением этилатом K с последующим определением не вступившего в р-цию алкоголята. Навеску 0,2—0,5 *г* полиэфира кипятят 2 часа с 20 *мл* 0,5 н. этилата K, добавляют абс. C_2H_5OH, охлаждают 1 час до —15°, отфильтровывают при —15° терефталат K, промывают его C_2H_5OH, сушат при 130° (2 часа) и взвешивают. Фильтрат титруют 0,5 н. HCl. Ошибка метода $\sim 1\%$. По второму методу 1—2 *г* полиэфира смешивают с точно измеренным кол-вом этаноламина, кипятят смесь с обратным холодильником до полного растворения, разбавляют водой и титруют избыток этаноламина 2 н. HCl с бромтимоловым синим. Параллельно проводят слепой опыт. Содержание полиэфира вычисляют по ф-ле $P = [(A - B) 192 \cdot 100]/E$, где P — содержание полиэфира в %, A — число *мл* HCl, пошедшей для титрования слепого опыта, B — то же для опыта с навеской, E — навеска в *мг*. Последний метод требует в 2—2,5 раза меньше времени и позволяет идентифицировать терефталевую к-ту по т-ре плавления образующегося при р-ции 2-оксиэтиламида.

IV. 1 *г* испытуемого твердого полимера смешивают с 0,02 *г* йода и наблюдают образующуюся окраску. Различные сорта полистирола дают темно-красную, темно-розовую или коричнево-розовую окраску; хлоркаучук — светло-розовую, поливиниловый спирт — светло-желтую, бензилцеллюлоза и полиизобутилен — темно-коричневую. Цветовые оттенки очень четки.

V. Растительные масла и эфиры фосфорной к-ты омыляют этаноламином и идентифицируют полученные оксиэтиламиды по т-ре плавления. Приведены т-ры плавления и эвтектич. точки для смесей оксиэтиламидов, часто применяемых при произ-ве полиэфиров дикарбоновых к-т.

VI. Для качеств. определения многоатомных спиртов могут быть использованы следующие реактивы: йод, реактив Несслера, 5%-ный р-р пирогаллола в конц. H_2SO_4, спирт. р-р ванилина и конц. H_2SO_4, окис-

лители (бромная вода) с последующим действием β-нафтола или салициловой к-ты. Глицерин можно определять количественно окислением йодной к-той с последующим титрованием щелочью образующейся муравьиной к-ты. Другие многоатомные спирты и их смеси можно количественно определять окислением перманганатом в щел. среде. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 20996. Л. Песин

48690. **Взаимосвязь между плотностью эмульсии смол и содержанием сухого остатка. Шапиро** (Resin emulsion density — solids relationships. Shapiro Leonard), Mod. Plastics, 1957, 34, № 9, 181, 248 (англ.)

Приведены номограммы для расчета уд. веса эмульсий (УВЭ) смол при известном содержании сухого остатка (ССО) и уд. весе полимера (УВП) или для расчета УВП по известным УВЭ и ССО. Л. Песин

48691. **Приборы для определения деформационной теплостойкости и температуры размягчения пластмасс. Грандис** (Un apparecchio per la determinazione delle temperature di distrosione e di ramollimento delle materie plastiche. Grandis N.), Materie plast., 1957, 23, № 7, 586—590 (итал.)

Описаны приборы и методы испытания деформационной теплостойкости пластмасс, принятых в США, Англии и Германии. Л. Песин

48692. **Применение радиоактивного облучения в высокомолекулярной химии. Манака** (Manaka K.), Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1957, 12, № 5, 608—615 (японск.; рез. англ.)

Обзор по применению радиоактивного облучения [(РО), γ-лучи, источник радиации Co^{60}] для полимеризации этилена, метилметакрилата, стирола, акрилонитрила, метилвинилового эфира и др. Рассмотрены процесс образования поперечных связей под влиянием РО, а также методы получения полимеров, устойчивых к РО. Библ. 10 назв. В. Иоффе

48693. **Новый завод по производству полиэтилена.—** (New polyethylene plant.—), Canad. Oil and Gas Inds, 1957, 10, № 11, 144—145 (англ.)

В сентябре 1957 г. в Канаде вступил в строй з-д по произ-ву полиэтилена (I), и производных этилена. Сырьем служит газ, получаемый на соседнем нефтеперерабатывающем з-де. I получают нагреванием этилена под давл. 1050 *кГ/см²* в присутствии катализатора. Мощность з-да по произ-ву I 13 608 *т* в год. В Канаде используют I (в %) на: пленку 28, литьевые детали 24, трубы 16, изоляцию проволоки и кабеля 20 покрытие бумаги 11, прочее 1. Предполагается увеличить использование I с 13 608 до 27 216 т. С. Перли

48694. **Исследования полиэтилена высокой плотности.—** (Research in high density polyethylene.— Plastics Ind., 1957, 15, № 5. 20—22 (англ.)

Описана новая исслед. лаборатория в США и ее программа экспериментов по методам переработки в изделия полиэтилена высокой плотности. Л. Песин

48695. **Полиэтилен. Каск** (Polüetüleen. Kask K.), Tehnika ja tootmine, 1957, № 7, 20—21 (эст.)

Популярная статья о методах получения, свойствах и применении полиэтилена. Л. Песин

48696. **Новые типы полиэтилена. Ачон, Матео, Гарсия-Банон** (Nuevos tipos de polietileno. Achon M. A., Mateo J. L., Garcia-Banon M. I.), Rev. plast., 1957, 8, № 45, 132—140 (исп.)

Приведены методы получения и свойства полиэтилена высокого давления (I), низкого давления по Циглеру (II) и по Филлипсу. Для I и II дана зависимость величины текучести расплава от характеристич. вязкости (η), показано взаимоотношение между плотностью, [η] и модулем упругости, зависимость уд. объема от т-ры, модуля кручения от т-ры, дана кинетика набухания в циклогексане, бензоле и бензине. Л. П.

48697. **О полиэтилене «алкатен». Ренфру** (Comentarios sobre el polietileno «Alkathene». Renfrew Sr. Archibald), Plásticos, 1957, 4, № 20, 42—45, 63 (исп.)

В докладе, сделанном в Аргентинской палате пром-сти пластмасс 25 апреля 1957 г., приведена история развития произ-ва полиэтилена (I). Отмечено, что произ-во I в 1945 г. составляло 1500 *т*, а в настоящее время мировой выпуск I достиг 700 000 *т* в год; ожидается, что к 1965 г. мировая продукция I дойдет до 1, 5 млн. *т* в год. Начато в промышленном масштабе применение IH для усиления НК и СК (ранее I комбинировали только с полиизобутиленом). В США строится з-д по произ-ву 10 000 *т* в год хлорсульфированного I. Л. Песин

48698. **Ирратен. Облученный полиэтилен с новыми свойствами** (Irrathene. Bestrahltes Polyäthylen mit neuen Eigenschaften. D. C.), Schweiz. Maschinenmarkt, 1957, 57, № 28, 64—66 (нем.)

Фирма G. E. Co. выпускает несколько марок и разновидностей облученных полиэтиленовых лент [ирратен (И) 101, 201, 202, 110, 210, 212]. В результате облучения материал теряет плавкость и растворимость, сохраняя все ценные свойства полиэтилена. Отдельные марки И содержат ингибиторы окисления и ленты этих марок рекомендуют для применения в электрооборудовании для изоляции класса А, причем ленты выдерживают кратковременный нагрев до т-ры 250° и обеспечивают высокую электрич. прочность изоляции обмоток, надежную защиту от влаги, пыли, от токов утечки и хорошо выдерживают перегрузки. Применение И в кабельной пром-сти кроме перечисленных выше преимуществ обеспечивает еще гибкость кабелей при всех практически имеющих место, т-рах эксплуатации. Ленты применяют также для изоляции конденсаторов как сухих, так и наполненных силикостирола после выдержки в кипящей воде имеют усадторов. Обмотки, изолированные лентой, рекомендуют прогревать при т-ре ∼ 110° для обеспечения большей плотности изоляции вследствие усадки ленты или же производить двухступенчатую обработку: первую при т-ре до 115° до удаления воздушных пузырьков и вторую при 135—150°. При этом ленты дают усадку от 10 до 30%. Пропитка обмоток, изолированных ирратеновой лентой, не требуется. От механич. воздействия изоляцию обмоток можно защищать хлопчатобумажной или стеклянной лентой, для защиты от окисления рекомендуется применение покровного лака или эмали. С. Шишкин

48699. **Новый пластик — полипропилен.—** (Polypropylen, ein neuer Plastwerkstoff.—), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 7, 262—265 (нем.)

Рассмотрены условия и возможности получения различных стереоизомеров полипропилена (П), изотактич. с упорядоченной структурой, атактич.— полностью аморфных полимеров с неупорядоченной структурой и полимеров промежуточного строения. Описан полипропилен PR/56 (I) с высоким содержанием изотактич. полимеров и приведены его физ.-мех. свойства в сравнении со свойствами полиэтилена (II) высокого и низкого давления, прочного на удар полистирола, непластифицированного поливинилхлорида. Рассмотрены термич. и электрич. свойства I, приведены данные по стойкости его к действию H_2SO_4, HNO_3, HCl и NaOH различной конц-ии, различных р-рителей и масел, кислорода воздуха, стойкости против старения и ее повышение введением сажи. Описаны методы переработки I, в том числе подготовки смесей для формования, экструзия профильных изделий, выдувание изделий, литье под давлением, прессование, литье в формы и центробежное литье, формование под вакуумом, сварка, механич. обработка. Приведены да-

ные о проницаемости пленок I в сравнении с пленками II по отношению к различным газам и парам, по механич. свойствам пленок I, II и целлофана. Рассмотрены возможные области применения П: изготовление труб и соединительных частей к ним (способных выдерживать более высокие т-ры и давления, чем изделия из II), изготовление пленок для упаковки, изготовление флаконов, баллонов и т. д., изоляция проводов, изготовление аккумуляторных баков, деталей холодильников, игрушек, хозяйственных товаров, деталей текстильных машин, направляющих валиков, резервуаров, ванн и т. д. для красильных, гальванич., хим. и текстильных произ-в, изготовление из нитей П спец. тканей, фильтровального полотна и т. д.

С. Шишкин

48700. **Полистирол. Фудзии,** Никкакё гэппо, 1957, 10, № 5, 244—250, 252; Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 413—420 (японск.)

Описаны основные схемы получения стирола, методы полимеризации его, а также физ-мех., электрич., термич. и другие свойства полистирола Lustrex 55, 77, 99 и 88. Рассмотрены основные методы переработки полистирола в изделия (литье под давлением, непрерывное выдавливание, вакуум-формование) и методы окраски.

В. Иоффе

48701. **Конденсаторы из полистирола. Лепренс-Ренге, Леотье** (Les condensateurs au polystyrène. Leprince-Ringuet R., Léautier J.), Onde électr., 1957, 37, № 369, 1083—1088 (франц.; рез. англ.)

48702. **Снижение вязкости полихлорвиниловых паст путем разбавления. Гельц В. Э., Потиевская С. А.,** Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 11, 124—125

Найдено, что разбавление поливинилхлоридных паст на основе поливинилхлоридной смолы марки «М» (I) и пластификатора-дибутилфталата — спиртом в кол-ве 8—10% к весу пасты уменьшает их вязкость в 7—8 раз и замедляет возрастание вязкости пасты во времени. У пленок, полученных однократным погружением стеклянного цилиндра в пасту состава I 50%, дибутилфталата 44% и 96%-ного этилового спирта 6%, временное сопротивление разрыву 70—80 *кГ/см*², удлинение при разрыве 300—350%, остаточное удлинение 50—60%. Разбавленные поливинилхлоридные пасты рекомендуется применять для изготовления из них методом макания изделий технич. назначения, предметов широкого потребления, а также детских игрушек различной степени эластичности.

Л. Песин

48703. **Опыты по естественному и искусственному старению виниловых полимеров. Шевассю** (Essais de vieillissement naturel et essais accélérés (vieillissement artificiel). Action sur les dérivés vinyliques. Chevassus F.), Ind. plast. mod., 1957, 9, № 7, 38—42 (франц.)

Обзор. В результате рассмотрения литературных данных по естественному старению (ЕС) и искусств. [ускоренному старению (УС)] поливинилхлоридных композиций установлено, что хотя отсутствует строгая зависимость между результатами ЕС и УС, в большинстве случаев между ними имеется соответствие. УС дает предварительную оценку погодостойкости композиций, которая должна быть проверена и уточнена с помощью испытаний на ЕС. Библ. 28 назв.

Л. Песин

48704. **Трубы из пластмасс. Обсуждение на конференции по санитарной технике в Неаполе (9—12 июня 1957 гдоа). Пастонези** (Alla finestra di un convegno. I tubi di materia plastica discussi al convegno di ingegneria sanitaria. Napoli 9—12 giugno 1957. Pastonesi G.), Materie plast., 1957, 23, № 10, 855—859 (итал.)

Приведены методы монтажа труб из пластмасс и примеры эксплуатации водопроводной сети из жесткого поливинилхлоридного пластика (18 *км* труб на муфтовых соединениях более 3 лет успешно работали под давл. ~ 10 *ати*) и полиэтилена (внутренняя сеть, обслуживающая 260 домов, оправдала себя в условиях действия подземных агрессивных серных выделений).

Л. Песин

48705. **Выбор и конструирование изделий из фторуглеродных пластиков. Райли** (Selection and design of fluorocarbon plastics. Riley Malcolm W.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 6, 129—148 (англ.)

Рассмотрены два типа фторопластов (ФП): политетрафторэтилен (I) и политрифторхлорэтилен (II), влияние на основные физ.-мех. свойства I мол. веса, кристалличности (К) и наличия в нем пузырьков воздуха и влияние степени К II на его механич. свойства. Приведены основные физ.-мех. свойства I и II. Рассмотрены свойства хладотекучести и способности к деформации I и II. Обсуждены свойства I, влияющие на его применение для изготовления подшипников: коэф. трения и влияния на коэф. трения смазки, наполнителей (Н), нагрузки, стойкость к истиранию в зависимости от Н и от К I, твердость в зависимости от Н и от т-ры. Приведены данные по стойкости II к нескольким десяткам хим. реагентов при 25 и 174° и диэлектрич. свойства I и II и зависимость этих свойств от т-ры и частоты. Рассмотрены технология переработки ФП методами формования, выдавливания, отливки (пленок), механич. обработкой, вопросы соединения деталей из ФП между собой и с другими материалами. Отмечен сравнительно новый способ склейки I с применением предварительного погружения материала в расплавленный металлич. Na или в жидкий NH_3 для получения шероховатой поверхности I. Описаны слоистые пластики на основе I или II и стеклянной или асбестовой ткани, покрытия из ФП — временные в виде восков и смазок на основе низкомолекулярного II и постоянные (сплавленные) на основе I и II. Приведены свойства постоянных покрытий из ФП и промышленное применение ФП в самолетостроении, электротехнике, хим. пром-сти и т. д.

С. Шишкин

48706. **Винилацетат как основное сырье для промышленности пластмасс. Лифде** (Vinylacetaat als grondstof voor de kunstsoffenindustrie. Liefde W. C. de), Plastica, 1957, 10, № 7, 448—455 (гол.)

Свойства винилацетата (I), методы его синтеза, стабилизация I, полимеризация I, сополимеризация его с другими мономерами, применение поливинилацетата (II), произ-во I и II в США за 1953—1956 гг.

Л. Песин

48707. **Повышение устойчивости полиэфирных смол путем добавления сажи. Накаяма,** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 5, 16—26 (японск.)

Установлено, что добавление небольших кол-в сажи (⩽ 5 вес. ч.) к ненасыщ. полиэфирным смолам, применяемым при изготовлении стеклопластиков, повышает теплостойкость, устойчивость к старению, адгезионные свойства, химстойкость и другие свойства полиэфирных смол.

В. Иоффе

48708. **Химия ненасыщенных полиэфирных смол. Бонарди** (La chimica delle resine poliestere insature. Bonardi Paolo), Poliplasti, 1957, 5, № 21, 23—29 (итал.)

Кратко изложены хим. основы процесса получения ненасыщ. полиэфирных смол; описаны к-ты и гликоли, а также инициаторы, ускорители и ингибиторы, применяемые при синтезе смол.

Л. Песин

48709. **Эпоксидные смолы. Одуэн** (Résines éthoxylines. Audouin André), Rev. méd. navale, 1957, 12, № 1, 55—61 (франц.)

Рассмотрены методы синтеза, качеств. и колич. анализа, свойства и применение эпоксидных смол.

Л. П.

30 Заказ 626

48710. О макроскопическом виде излома полиэфирных смол. Попов (Sur la fractographie macroscopique des résines polyester. Popoff A.), Rech. aéronaut., 1956, № 52, 41—42 (франц.)

Согласно теории Фридмана сопротивление хрупких тел разрушению (Р) обусловливается предельным, максим. удлинением, которое может выдержать материал без Р. Этому критич. значению соответствует расчетное фиктивное нормальное напряжение (Н), или Н хрупкого излома. Наоборот, нехрупкое Р, сопровождаемое пластич. деформацией, обусловливается, как это соответствует и другим теориям, наличием критич. Н среза. Р происходит, следовательно, в момент, когда фиктивное нормальное Н, либо Н среза, первым достигает критич. значения. Проверка степени правильности теории Фридмана была проведена испытаниями полиэфирных смол на кручение. Результаты показывают хорошее соответствие в части Н, но значительные колебания в части удлинений. Е. Хургин

48711. Использование отходов кукурузы для изготовления пластмасс. Хатернух, Шимек (Využitie kukuričných odpadových surovín na výrobu plastických látok. Chaternuch L'., Šimek I.), Chem. zvesti, 1957, 11, № 6, 370—377 (словацк.; рез. русск., нем.)

В лабор. условиях и на полупроизводственной установке разработано получение смол из сердцевины кукурузных початков (КП). КП состава (% к сухой массе): пентозанов (по Крюгер — Толленсу) 46,06, целлюлозы (по Кюршнеру) 24,3, лигнина (по Шоргеру) 16,2, влажности 8,02 подвергали кислому гидролизу (н. HCl: КП = 1,1 : 1) в течение 6—8 час. при 170° и давл. 12 *кГ/см²* и одновременной конденсации технич. ксиленола (0,74 ч. на 1 ч. КП) с содержащимся в КП лигнином и образующимся фурфуролом (25% к КП). Полученную сырую смолу (С) отмывали от HCl, высушивали при 110° до т-ры размягчения по Кремер — Сарнову 73 ± 5°. Из высушенной С изготовляли пресс-материал (ПМ) рецептуры (вес. %): С 45,86, древесной муки 45,86, гексаметилентетрамина 4,52, Na_2CO_3 2,44, стеарина 1,32 при т-ре прессования 160°. ПМ имел удовлетворительные диэлектрич. свойства (электрич. прочность 12 *кв/мм*, уд. поверхностное сопротивление после 96 час. выдержки в атмосфере 80%-ной влажности $1{,}6 \cdot 10^{11}$), но пониженную уд. ударную вязкость (2,7 *кГ/см/см²*) и обладал несколько меньшей теплостойкостью (99° по Мартенсу), чем обычные фенопласты. Стоимость разработанного ПМ из КП невысокая и его рекомендуют для произ-ва изделий (электроизоляционных), которым не предъявляют высоких требований в отношении механич. прочности. Л. Песин

48712. О конденсации гексаметилентетрамина с фенолом и мочевиной. Каменский И. В., Цветкова М. Е., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 113—119

Взаимодействием 1 моля гексаметилентетрамина (I) с 3 молями мочевины (II) как при сплавлении при 110—160°, так и в спирт. среде при 82—83° получены смолообразные, бесцветные продукты, хорошо растворимые в холодной и горячей воде, но не растворимые в органич. р-рителях. Р-ция взаимодействия I с II сопровождается выделением аммиака. При совместной конденсации I с фенолом (III) и II путем сплавления образуются твердые светло-желтые термоактивные смолы, не растворимые в воде, холодном спирте, ацетоне, бензоле. Взаимодействие I, II и III в водн. среде приводит к образованию термореактивных жидких или твердых, слабоокрашенных смол, растворимых в спирто-ацетоновой смеси. В спиртовой или водно-спиртовой средах I взаимодействует с II и III с образованием однородных светло-желтых р-ров смол термореактивного характера. Смолы, полученные в спирт. р-ре, хорошо растворимы в горячем спирте, спирто-ацетоновой и спирто-бензольной смесях (3 : 1). Продукты конденсации в водно-спиртовой среде хорошо растворимы в спирте, ацетоне, бензоле и их смесях. Слоистые материалы на основе смол, полученных в водно-спиртовой среде, имеют слабо-желтый оттенок, совершенно не содержат свободного III и обладают высокой светостойкостью. Из резюме авторов

48713. Замена дорогостоящих фенолоформальдегидных смол для изготовления форм.—, Технол. трансп. машиностроения, 1957, № 2, 71—73

При исследовании пригодности различных марок фенольных смол для изготовления оболочковых форм установлено, что наиболее эффективными являются окисленные фенольные смолы (напр., смола № 180), обладающие максим. скоростью отверждения и повышенными показателями прочности. Отмечено, что пульвербакелит, смолы № 15, 18, 180 и смола из буроугольных фенолов № 2, являются прочносвязующими фенольными смолами и рекомендуются для металлоемких стальных и чугунных отливок весом > 5 кг; для более легких отливок пригодны смола из сланцевых фенолов № 6, смола из ксиленолов КФС-27 и промышленные смолы 17 и 235, являющиеся среднесвязующими с пониженной термостойкостью; для цветных сплавов признаны оптимальными малосвязующие и нетермостойкие смолы: мочевиноформальдегидные в комбинации с фенольными и ксиленольными смолами. Л. Песин

48714. Пластификация полиамида. Алексеенко В. И., Мишустин И. У., Легкая пром-сть, 1957, № 4, 29—31

Показана возможность пластификации полиамида 60/40 канифолью и поливинилацетатом (мол. в. 150 000). Установлено, что различные полярные жесткие полимеры совмещаются между собой с образованием пластичных продуктов (т. размягч. пленок понижается настолько, что их можно вальцевать на холодных вальцах) и что возможна пластификация полиамида поливинилацетатом и канифолью, а также их комбинацией. Л. Песин

48715. Полиамиды, выпускаемые французской промышленностью, и их применение для технических целей. Майор (In Frankreich hergestellte Polyamide und ihre Verwendung fur technische Zwecke. Mayor Y.), Techn. Rundschau, 1957, 49, № 34, 33, 35, 37, 39 (нем.)

Методы получения, номенклатура, свойства, ассортимент полиамидов, способы их переработки и области применения изделий. Л. Песин

48716. Применение полиамидов в арматуростроении. Хирхе (Die Anwendung von Polyamid im Armaturenbau. Hirche), Schlosserei usd Installat., 1957, 11, № 7, 3-8 (нем.)

В ГДР для произ-ва арматуры [(А) спускных вентилей, водопроводных вентилей и др.] применен полиамид «Miramid H», с содержанием мономера ~2%. Литье А проводят при 220—240° и давлении замыкания прессформы 550—600 *ати*. Полученные изделия увлажняют (водопоглощение 4—5%) выдержкой в теплой воде или паровых камерах, затем в смонтированном виде испытывают на давление в 16 *ати*. А можно эксплуатировать при т-ре до 100°, однако вследствие наличия в вентилях резиновой прокладки рекомендуется применять полиамидную А на трубопроводах с т-рой воды до 80°. Л. Песин

48717. Водопоглощение пластмассами при высоких давлениях. Дейл, Вильсон (Water absorption of plastics at high pressure. Dale B., Wilson S.), Rubber and Plast. Age, 1957, 38, № 6, 523, 525 (англ.)

Показано, что увеличение размеров манжет из найлона 6,6 (I), работающих в среде масла под давл.

270 *ат*, происходит за счет поглощения воды из масла, так как при высоких давлениях существенно повышается конц-ия воды в масле (предположительно пропорционально давлению) и при 270 *ат* она достигает 15,4 *г/л*. Каждый 1% линейного изменения размеров в I соответствует 4% изменения веса за счет поглощения или потери воды. Скорость водопоглощения I из масла меньше, чем влагопоглощения из воздуха, так как крупные молекулы масла у поверхности I затрудняют доступ молекулам воды в I. Л. Песин

48718. **Производство жидких полиорганосилоксанов.** Гутофф (Silicone fluid manufacture. Gutoff Reuben), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 11, 1807—1811 (англ.)

Описана схема произ-ва полидиметилсилоксанов и области их применения (гидравлич. жидкости, смазки и др.). А. Казакова

48719. **Производные целлюлозы и их применение в промышленности.** Стухлик (Les dérivés cellulosiques et leurs applications dans les industies mécaniques. 1. Stuchlik P.), Rev. gén. méc., 1957, **41**, № 101, 247—250 (франц.)

Кратко описаны методы получения ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, пропионата целлюлозы, этилцеллюлозы, пластич. масс на их основе, свойства и применение пластмасс. Начало см. РЖХим, 1957, 67605. Л. Песин

48720. **Литье под давлением оправ для очков из пластмасс.** Сиртоли (Lo stampaggio ad iniezione delle montature per occhiali di materiale plastico. Sirtoli M.), Materie plast., 1957, **23**, № 7, 571—575 (итал.)

Описана технология изготовления оправ для очков из ацетилцеллюлозного пластика. Л. Песин

48721. **Стабилизаторы для поливинилхлорида.** Феррарис (Gli stabilizzanti per resine cloroviniliche i composti organici. Ferraris E.), Materie plast., 1957, **23**, № 3, 225—232 (итал.)

Обзор, преимущественно по патентным данным, применения в качестве стабилизаторов N-, P- и S-содержащих органич. соединений, эпоксидных соединений, в-в фенольного характера, в-в, поглощающих УФ-лучи, эфиров и др. См. также РЖХим, 1957, 72866; 1958, 23220, 41566. Л. Песин

48722. **Получение максимальной производительности при изготовлении (методом выдавливания) не имеющих волнистости профильных изделий из смесей, содержащих сополимеры акрилонитрила.** Транк (Obtaining maximum surge-free production rates with acrylonitrile copolymer blends. Trunk E. J.), S. P. E. Journal, 1957, **13**, № 2, 46—47 (англ.)

Рассмотрены зависимость между производительностью экструдера и обратным давлением, конструкции шнеков для изделий различных профилей (тонкостенные и толстостенные трубы, стержни и т. д.) из полиакрилонитрильных смесей. Приведены характеристики различных экструдеров и шнеков. С. Шишкин

48723. **Подбор червячного пресса для шприцевания.** Маддок (How to predict extruder performance. Maddock B. H.), Austral. Plastics, 1957, **13**, № 147, 15—22 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 16235. В. Лапшин

48724. **Червячные прессы для изготовления пленок и листов из полиэтилена.** Бернхардт (Strangpressen von Folien und Tafelware aus Polyäthylen. Bernhardt Ernest C.), Kunststoffe, 1957, **47**, № 8, 435—440, 3 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрены факторы, влияющие на переработку полиэтилена. При переработке полиэтилена отношение длины червяка (Ч) к его диаметру составляет 18 : 1 или больше с целью увеличения поверхности нагрева и облегчения температурного контроля в зоне расплава. Кроме того производительность пресса частично зависит от длины цилиндра. Цилиндр имеет три или четыре температурные зоны, которые контролируются независимо. Ч имеет постоянный шаг; на выходном конце, который составляет около 25% от длины Ч, глубина впадины между витками постоянна, но меньше по сравнению с остальной частью Ч; переходная зона Ч выполнена очень короткой. Глубина между витками определяет соотношение между давлением и производительностью, а также срезывающее усилие и степень механич. обработки материала. Для выравнивания толщины толстых пленок (П) при применении мундштука с широким шлицем в распределительном канале устанавливают регулируемое задерживающее приспособление, которым корректируют толщину, так как выравнивание путем изменения т-ры или зазора между шлицами ведет к различным дефектам П. Уровень воды для охлаждения П на 25—75 *мм* ниже выхода из мундштука и должен быть постоянным для предупреждения складок и сморщивания П. Для безупречной намотки П следует предусматривать, чтобы прохождение П без опор было возможно меньше, а также применять разглаживающие ролики и приспособление для отвода статистич. электричества. Качество П, получаемых раздуванием, зависит от т-ры и степени раздувания, с увеличением которых увеличивается вязкость и прозрачность. Для плоских П вязкость и прозрачность улучшаются с повышением т-ры переработки и ухудшаются с повышением т-ры охлаждения. Приведены рекомендуемые размеры Ч для различных диаметров и условия экструзии П и листов. В. Лапшин

48725. **Литьевые машины с червяками для пластикации материала.** Бек (Spritzgußmaschinen mit Schneckenplastifizierung. Beck Hans), Kunststoffe, 1957, **47**, № 8, 469—473, 4 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Анализ термич. процессов, происходящих в нагревательном цилиндре (Ц) литьевой машины (ЛМ), и исследование температурных полей Ц, где в качестве торпеды применена цилиндрич. вставка с равномерно расположенными отверстиями, показывает, что существующие конструкции нагревательных Ц не обеспечивают равномерный нагрев полимера, особенно с увеличением максим. веса отливки. Это затруднение можно преодолеть предварительной пластикацией полимера в нескольких Ц, расположенных в одной ЛМ, или при применении для пластикации червяка, который одновременно является поршнем. Последняя конструкция дает значительные преимущества: нагрев полимера при постоянном движении; уменьшение потерь давления в Ц и форме; постоянный максим. объем отливки; простое приспособление для дозировки материала; использование известных преимуществ экструзии, как, напр., гомогенизация полимера и т. п. Практика литья различных деталей на ЛМ этого типа показывает хорошие результаты. Можно ожидать, что ЛМ с червяками для пластикации получат большое распространение, так как они более пригодны для переработки менее термостабильных полимеров. В. Лапшин

48726. **Инжекционное формование.** Терри (Injection moulding. Terry B. E.), Trans. and J. Plast. Inst., 1957, **25**, № 59, 45—52. Discuss., 52—55 (англ.)

Применение предварительной пластикации и весовой дозировки улучшает процесс формования и повышает качество изделий. Предварительная пластикация значительно снижает давление инжекции, уменьшает внутренние напряжения в деталях и затраты на прессформы. Весовая дозировка устраняет грат при высоких давлениях, а также снижает напряжения и уд. вес деталей. Кратко рассмотрены некоторые вопросы кон-

струирования деталей и прессформ, в частности: спаи в деталях, допуски для сопрягаемых деталей, удаление воздуха из форм, формы с тремя плитами, и ряд вопросов по организации произ-ва. Приведена дискуссия.
В. Лапшин

48727. Вакуум и давление воздуха как вспомогательное средство при изготовлении трудных литьевых деталей. Шпис (Vakuum und Druckluft als Hilfsmittel bei der Anfertigung schwierig herzustellender Spritzgußteile. Spies Heinrich), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 8, 294—295 (нем.)

При литье деталей, имеющих форму (Ф) сосуда и литник с края, лучшим способом удаления воздуха является устройство на оформляющей поверхности Ф тонких шлицов 0,05—0,07 *мм*, через которые воздух удаляется с помощью вакуума. При открытой Ф вакуум отключается автоматически с помощью спец. клапана в Ф и присоединяется линия сжатого воздуха 10—15 *ати*, при помощи которого выталкивается изделие и охлаждается оформляющая часть Ф. Подобная конструкция Ф может применяться и для других трудных деталей.
В. Лапшин

48728. Сравнительная оценка основных видов пластмасс. Богарт (Basic materials comparator chart. Bogart R. F.), Plastics Ind., 1957, 15, № 3, 25—28 (англ.)

Приведены сравнительные данные по физ.-мех., диэлектрич. свойствам, химстойкости, а также относительной стоимости различных сортов фибры и слоистых пластиков на основе фенольных, меламиновых, полиэфирных, эпоксидных и кремнийорганич. смол, армированных бумагой, стеклотканью, стекломатом, стекловолокном, полиамидной тканью, хлопчатобумажной тканью, асбестовой тканью и асбоматами.
Л. Песин

48729. Пластические массы на основе фурфурола и его производных. IV. Влияние термической обработки на механическую прочность текстолита на основе фенолфурфурольной смолы. Ионеску, Калкан, Гольденберг (Mase plastice pe bază de furfurol şi derivaţi. IV. Influenţa tratamentului termic asupra unor rezistente la eforturi progresive la rupere, ale textolitului cu răşină furfurol-fenolică. Ionescu I., Calcan V., Goldenberg N.), Studii şi cercetări mec. apl., 1957, 8, № 1, 171—187 (рум.; рез. русск., франц.)

Термическая обработка текстолита (получен пропиткой хлопчатобумажной ткани р-ром смолы с т-рой каплепадения по Уббелоде 108—110° и прессованием при 160° с выдержкой 4 *мин/мм* при уд. давл. 100 $кГ/см^2$) в определенном интервале т-р и выдержек увеличивает предел прочности на сжатие (ПС), на статич. изгиб (ПСИ) и сопротивление на расслоение (СР), но при любом варианте т-р и выдержек понижает прочность на удар. В результате исследования установлено, что применять термообработку текстолита целесообразно только при 90—110° и длительности обработки до 90 час.; в этом случае ПС и ПСИ повышается на 5—15%, СР на 15—25%, а прочность на удар понижается на 15—30%. При высоких т-рах термообработки (140—150°) ухудшаются все показатели механич. прочности материала. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 62022.
Л. Песин

48730. Производство изделий из полиэфирных слоистых пластиков контактным методом или методом прессования. Брендель (Herstellung von Erzeugnissen aus Polyester-Schichtstoffen im Kontakt- oder Preßverfahren. Brendel H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 6, 210—211 (нем.)

Показаны преимущества произ-ва изделий из полиэфирных слоистых пластиков контактным методом (КМ) по сравнению с методом прессования (МП) по всем основным показателям, в частности капиталовложениям, которые по КМ примерно в 12 раз меньше, чем по МП.
Л. Песин

48731. Обработка фенольных слоистых пластиков трансформаторным маслом. Угетто (Trattamento dei laminati fenolici con olio per trasformatori. Ughetto Giorgio), Poliplasti, 1957, 5, № 21, 11—14 (итал.)

Сравнительное исследование фенольных слоистых пластиков путем выдержки их: А) в трансформаторном масле при 85° (50 и 100 час.) и Б) в камере с циркуляцией воздуха с т-рой 85° (100 час.) — показало, что при способе А гетинакс убывает в весе, текстолит как убывает в весе, так и имеет привес, причем абс. величины изменения веса ниже, чем по способу Б, вызывающему у всех образцов слоистых пластиков потери в весе; при способе А заметно повышается прочность на ударный изгиб и на 40—100% электрич. прочность, которая у всех испытанных образцов значительно больше, чем по способу Б.
Л. Песин

48732. Слоистые пластики, предназначенные для кратковременной работы при высоких температурах. Додсон (High temperature — short lived plastic laminates. Dodson Gerald E. Amer. Rocket Soc. (Preprints), 1956, № 292, 7 pp., ill.) (англ.)

Современная ракетная техника и управляемые снаряды требуют новых материалов, которые могут выдерживать 1090—2760° в течение нескольких минут. В настоящее время для этих целей применяют три типа смол: фенольные, кремнийорганич. и модифицированные полиэфирные. Фенольные смолы работают до 260° и успешно выдерживают испытания в течение 2 мин. при 2480° и жестких условиях эрозии. Кремнийорганич. полимеры обладают достаточно хорошими физич. свойствами до 370° и показали вполне удовлетворительную устойчивость в короткий период времени при 2760°. Теплостойкие полиэфирные смолы дают более гладкую поверхность, чем фенольные и кремнийорганич., что очень важно для повышения устойчивости к эрозии; кратковременная температуроустойчивость (ТУ) полиэфирных смол 1650°. Армирующими материалами для ТУ смол являются стеклянное (С), асбестовое (А) и кварцевое (К) волокно (В). СВ разрушается обычно при 1090°; стеклопластики (СП) из длинных В более устойчивы к эрозии. АВ обладает очень малым диаметром, что позволяет повысить его содержание в СП, а следовательно, плотность и устойчивость к эрозии; в состав АВ входит значительное кол-во воды, в связи с чем требуется больше тепла для его разрушения, что в свою очередь повышает кратковременную ТУ. КВ обычно получают выщелачиванием СВ, что позволяет сочетать большую длину с высоким содержанием воды; прочность этого В значительно ниже прочности СВ и АВ, но его ТУ намного выше. Однако В из плавленого кварца обладают высокими физич. характеристиками, наряду с большим содержанием воды. Кратко описаны преимущества и недостатки различных способов формования СП (вакуумного, намоточного, прессования при низких давлениях в разъемных формах, компрессионного, трансферного и инжекционного). Фенольная смола 91 LD успешно применяется для изготовления направляющих лопастей в ракетных двигателях, работающих при т-ре выше 2480° в течение 2 мин.; отформованные при средних давлениях изотропные носовые конуса успешно работали в течение 1,5 часа при больших скоростях и т-ре выше 400°; тонкие детали бустерных двигателей выдерживали т-ры выше 1315° при сверхзвуковых скоростях. Опыты показали, что сроки службы многих типов СП выше, чем длительность работы металлов при т-рах, превышающих точки плавления последних; это объясняется главным обра-

зом тем, что СП обладают очень низкой теплопроводностью и коэф. теплопередачи. С. Иофе

48733. **Эпоксидные смолы в качестве связующих для армированных стеклопластиков. Штирли** (Äthoxylinharze als Bindemittel glasfaserverstärkter Kunststoffe. Stierli R.), Kunststoffe, 1957, **47**, № 8, 463—468, 4 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства, преимущества и применение эпоксидных смол (ЭС). Для изготовления армированных стеклопластиков (АС) применяют отдельные виды ЭС, различающиеся по условиям отверждения (20—250°), вязкости (600—3000 *спуаз*) и срокам хранения (от 1 часа до 1 месяца). Наилучшие результаты получают при переработке стеклотканей, предварительно пропитанных ЭС; такие ткани не обладают липкостью и могут сохраняться в течение 3 месяцев. Описаны АС на основе ЭС; зависимость механич. свойств от т-ры отверждения смолы, содержания и вида стекловолокнистого материала; влияние влаги на механич. свойства; устойчивость АС на основе ЭС и полиэфирных смол к различным химич. агентам; поведение при статич. нагрузке, а также применение АС в электропромышленности, авто-, самолето- и судостроении, в переработке пластмасс (прессформы), в хим. и пищевой пром-сти, для изготовления оснастки, форм, моделей и шаблонов. Показан сферич. сосуд для хранения жидкостей и газов при рабочем давл. 200 *ати* и разрушающем давл. 900 *ати*. С. Иофе

48734. **Перспективы применения намотки волокна. Эпстейн, Кинг** (Filament winding has a fine future. Epstein George, King Harry A.), Mod. Plastics, 1957, **34**, № 7, 132—133, 267 (англ.)

Описано применение намотки волокна (главным образом стекловолокна) для изготовления армированных полых каркасов из стеклопластиков, используемых в качестве высокопрочных сосудов разнообразной формы. А. Волохина

48735. **Экономичная стекловолокнистая изоляция для тепловых и холодильных установок. Беллингер** (Wirtschaftliche Wärme- und Kätleisolierungen mit Glasfaser. Bellinger H.), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 7, 452 (нем.)

Описаны экономичность и преимущества стекловолокнистых материалов, а также стекловолокнистых материалов, пропитанных смолами, в качестве изоляции для котельных и других тепловых установок, а также в холодильной технике. С. Иофе

48736. **Армированные стеклопластики в автотранспорте. Блейк** (Glass fibre reinforced plastics in road transport. Blake H. V.), Plastics, 1957, **22**, № 232, 18—20 (англ.)

В Англии детали кузовов автомашины (КА) изготовляются из армированных стеклопластиков (АС) на основе полиэфирной смолы, способом ручной выкладки; проводятся также опыты по производству КА вакуумным способом посредством резиновых мешков. При конструировании КА следует иметь в виду малую жесткость АС по сравнению с металлами. Повышение жесткости АС достигается путем применения криволинейных конструкций, формования изделий с рифлениями, а также увеличения толщины стенок. Одним из важнейших преимуществ АС является то, что они не образуют вмятин, как это имеет место в металлич. оболочках; к недостаткам АС следует отнести неспособность к фланцеванию путем загибания краев и малое сопротивление скалыванию. Поэтому приходится скреплять между собой детали из АС путем склепывания, монтируя их на тонких металлич. или деревянных листах. Малая теплопроводность, наряду с тепловым барьером, создаваемым стекловолокном, приводит к локализации пламени при загорании АС. Окрашивание АС достигается путем введения красителя непосредственно в смолу; но для устранения следов от царапин на поверхности все же приходится окрашивать КА. Приведен ряд примеров произ-ва в Англии из АС различных типов КА (гоночных, пассажирских, грузовых, прицепов-трейлеров, санитарных и др.). Показаны сравнительные веса и стоимости отдельных частей КА из АС и Al. С. Иофе

48737. **Полиэтиленовые покрытия, получаемые шприцеванием. Изучение их адгезии и герметизирующая способность. Арбит, Гриссер, Хейн** (Polyethylene extrusion coatings — adhesion and sealability studies. Arbit H. A., Griesser E. E., Haine W. A.), Tappi, 1957, **40**, № 3, 161—169 (англ.)

Описаны процесс покрытия различных подложек (П) полиэтиленом (I) методом шприцевания (Ш), преимущества и области применения материалов с защитным покрытием из I, проблемы, возникающие при покрытии гладких поверхностей. Рассмотрены типы связей, обусловливающие адгезию I к П, типы применяемых П и состояние их поверхностей, вопросы вязкости применяемого I и модификации его антиокислителями и смазками, т-ра и давление, применяемые при Ш, толщина покрытия и скорость охлаждения, предварительный подогрев П (напр., Al-фольги) и последующий подогрев покрытых I материалов. Рассмотрены также факторы (т-ра Ш, предварительная обработка и модификация I, термич. старение), влияющие на способность покрытия из I заплавляться при нагревании, образуя плотное герметичное соединение. Приведены рекомендации по улучшению адгезии I к П и повышению способности покрытия из I к герметизации при нагревании. С. Шишкин

48738. **Сендвичконструкции в производстве домашних холодильников. Талкотт** (Plastics foam sandwich used for refrigerator walls. Talcott F. L.), Mater. and Methods, 1957, **45**, № 5, 150—153 (англ.)

В новой конструкции домашнего холодильника применена седвичконструкция, состоящая из листа высокопрочного на удар полистирола толщиной 1,5 *мм* (внутренняя поверхность), соединенного эпоксидным клеем с сердцевиной, состоящей из пенополистирола пониженной горючести с об. в. 32 *кг/м³*, пределом прочности при сжатии 1,12—2,66 *кГ/см²*, модулем упругости при сжатии 105—140 *кГ/см²*, пределом прочности при растяжении 4,55—6,65 *кг/см²*, толщиной 75 *мм*. Наружная сторона толщиной 0,45 *мм* состоит из стеклотекстолита на основе полиэфирной смолы. В новой конструкции холодильника стоимость обработки узлов и деталей в 6 раз меньше, чем в конструкции с металлич. исполнением, а также существенно снижен вес холодильника. Л. Песин

48739. **Пенопласты. Краузе** (Kunststoffschäume. Krause K. H.), Kunststoff-Rundschau, 1957, **4**, № 7, 297—300 (нем.)

Для произ-ва пенопластов (П) применяют: 1) смешивание парообразователя с смолой с тем, чтобы при последующем нагревании выделился газ; 2) смешивание бифункционального соединения (диизоцианата) с полиэфирной смолой, при этом происходит выделение газа и одновременное отверждение смолы; 3) вдувание воздуха в колл. смолу с одновременной желатинизацией смолы; 4) нагнетание или растворение газов в находящейся под давлением смоле, чтобы затем или получить тотчас же П путем уменьшения давления, или же охлаждением под давлением получить материал, который может быть превращен нагреванием в П непосредственно потребителем; 5) смешивание смолы с материалом, содержащим газ в физически связанном состоянии и выделяющим его при нагревании; 6) склеивание мельчайших содержащих газ перлов (микрошариков) с смолой (синтетич. пена). В качестве порообразователей применяют бикарбонат и нит-

рит аммония, бикарбонат и нитрат натрия, диазосоединения (выделяющие азот), изоцианаты (выделяющие CO_2), метиленхлорид, бензиновые углеводороды. Описано получение П из поливинилхлорида, изоцианатов (уретановых), полистирола, фенольных, мочевинных, силиконовых и эпоксидных смол, ацетилцеллюлозы, поливинилацетата, полиамидов, полиэтилена, политетрафторэтилена, полиакрилатов. С. Шишкин

48740. **Массовое производство полиуретановых пенопластов.**— (Mass-produced polyurethane foams.—), Mod. Plastics, 1957, 34, № 7, 126—128, 264 (англ.)

Описан современный технологич. процесс произ-ва полиуретановых пенопластов. Л. Песин

48741. **Клеи и требования к ним. Браус** (The ideal glue — how close are we? Brouse Don), Forest Prod. J., 1957, 7, № 5, 163—167 (англ.)

Обзор исторического развития (за последние 50 лет) и применения клеев для склеивания древесины, требований, предъявляемых к ним, и свойств основных типов синтетич. клеев, в частности для фанеры. Отмечено, что в последние годы в фанерной пром-сти мочевинных и меламиновых клеев применено в 2,5 раза больше, чем фенольных. Библ. 21 назв. Л. Песин

48742. **Синтетические клеи. Окицу** (Okitsu Toshinao), Нихон кикай гаккайси, J. Japan Soc. Mech. Engrs, 1957, 60, № 458, 249—257 (японск.)

Обзор р-ций получения смол и клеев, изготовленных на основе фенольных, эпоксидных, мочевинных, резорциновых, полиэфирных, полиамидных и полиуретановых смол, а также поливинилбутираля, поливинилформаля, нитрильного каучука, хлоропрена. Рассмотрены основные методы применения клеев и их физ.-мех. свойства. Библ. 22 назв. В. Иоффе

48743. **Применение синтетических смол для изготовления клеящих веществ. Часть 2. Окицу,** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 6, 36—41 (японск.)

Описаны общие свойства клеев на основе полиуретанов, фурилового спирта, НК, СК и регенерированного каучука и фенолформальдегидных смол. Описаны также свойства клеевых композиций на основе фенольных и полиамидных смол или бутвара, фенольных смол и хлоропрена, эпоксидных и полиамидных смол или тиокола. Свойства клеев приведены в таблицах. Начало см. РЖХим, 1957, 62055. В. Иоффе

48744. **Синтетические смолы для склеивания древесины. Петров Г. С.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 189—195

Рассмотрены клеи на основе феноло- (ФФС) и мочевиноформальдегидных смол (МФС), применяемых при произ-ве фанеры, мебели и других изделий, и совмещенные клеи. Получение совмещенных мочевиномеламинофенолоформальдегидных смол открывает большие возможности для произ-ва клеев с универсальной адгезионной способностью по отношению к различным материалам. Термореактивные ФФС и карбамидные смолы для повышения термостойкости и адгезии к металлам целесообразно совмещать с полиэфирными смолами. Для склеивания различных материалов применяют отверждаемые аминами эпоксидные смолы, продукты совмещения термореактивных ФФС, мочевиномеламиноформальдегидных смол (ММФС) с поливинилацеталями, МФС с диэтиленгликолем, ММФС с глифталем и др. Для получения клеев также применяют продукты совмещения нитрата целлюлозы с глифталевыми смолами и смолами, полученными на основе метилольных производных мочевины и меламина. Отмечено, что клей БФ, выпускаемый пром-стью, различных марок (от БФ-1 до БФ-6) находит самое разнообразное применение, начиная от склеивания металла с металлом, стекла, фарфора и кончая склеиванием кожи и ткани. З. Иванова

48745. **Водостойкость и стойкость к действию растворителей клеевых швов в склеенных металлических образцах. Бурштын** (Wasser- und Lösungsmittelgeständigkeit Son Metallverklebungen. Bursztyn I.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 7, 251 (нем.)

Из проведенных испытаний прочности на сдвиг металлич. образцов, склеенных эпоксидными смолами (ЭС), после длительного (3—6 месяцев) воздействия агрессивных сред в условиях повышенных т-р найдено, что ЭС по своей стойкости к ацетону, метанолу, бензолу и маслам значительно уступают фенолформальдегидным смолам (ФС). Водостойкость клеевых швов из ЭС по металлу также ниже, чем у ФС. Л. Песин

48746. **Новый клей для реставрации и переплетения книг. Яброва Р. Р.,** Полигр. произ-во, 1957, № 6, 29—30

Показано, что водн. полиметилакрилатную дисперсию с содержанием 25% сухого остатка можно с успехом применять для переплетения и реставрации книг. Описаны преимущества, свойства клея и его применение. Н. Левкина

48747. **Оборудование для производства клеящих карбамидных смол. Темкина Р. З.,** Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 10, 15—18

48748. **Дискуссия по статье Реймера «Потери в весе органических изоляционных материалов». Лебок,** Возражения автора. (Substanzverluste organischer Isolierstoffe. Lebok Fr. Erwiderung.— Reimer C.), Kunststoffe, 1956, 46, № 11, 514—516 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 62065 Л. Песин

48749. **Устройство и эксплуатация гидравлических прессов, применяемых для формования пластмасс. Кобаяси, Цудзита,** Пурасутиккусу, Japan Plast., 1957, 8, № 8, 39—52 (японск.)

48750. **Привод гидравлических прессов для пластмасс. Сопоставление насосно-аккумуляторной станции и индивидуального масляного привода. Краузе** (Der Antrieb hydraulischer Kunststoffpressen. Eine Gegenüberstellung von Druckwasser-Zentralanlagen und Öl-Einzelantrieb. Krause J.), Kunststoffe, 1957, 47, № 5, 240—242 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Сравнивается работа насосно-аккумуляторной станции с индивидуальным масляным приводом (П) на основе анализа потребляемой мощности, системы управления, занимаемой площади, надежности работы, затрат при установке и обслуживании. Отмечено, что для целесообразного выбора типа П необходимо учитывать различные факторы, на основе которых трудно сделать определенное решение в пользу того или иного П. Однако, в связи со значительным развитием произ-ва насосов, индивидуальный П успешно применяется для больших и быстрых прессов. Так как по затратам не имеется большого различия, то при выборе П нужно исходить из возможности автоматизации и приспособления к разным условиям произ-ва. С этой точки зрения во многих случаях более эффективен индивидуальный П. В. Лапшин

48751. **Сварка и склейка органического стекла. Эссер** (Verschweißen und Verkleben von Akrylglasern. Esser F.), Kunststoffe, 1957, 47, № 8, 516—520, 6 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Кратко описаны методы сварки [с помощью горячего воздуха (т-ра ~ 300°); сварка трением; ВЧ-сварка] и области их применения. Склейка оргстекла (I) клеевыми лаками или р-рителями для ответственных работ не рекомендуется, так как прочность клеевого шва с течением времени падает. Наилучшими клеящими составами для I являются полимеризационные клеи, в которых вместо р-рителя применяют мономер, способный полимеризоваться под влиянием перекисей, нагрева или облучения. Как правило, изделия из I перед

склейкой подвергают отжигу для устранения внутренних напряжений. Л. Песин

48752. **Маркировка и электрогальваническое покрытие поверхности изделий из пластмасс. Фюззар** (The marking and electro — plating of plastic — surfaced articles. Fuzzard Maurice), Plastics and Paint, 1957, 1, № 5, 30—31 (англ.)

Кратко описаны методы придания декоративных эффектов изделиям из термопластов и термореактивных пластиков горячим нанесением покрывных пленок (чаще всего имитирующих золото), красок, офсетной литографии, набивки с помощью шелковых сит. Отмечено, что в последнее время широко распространен способ электрогальванич. покрытия пластмасс, при этом гравированные изделия обрабатывают р-ром на основе $SnCl_2$, сообщающем ему электропроводность, после чего электролитически наносят слой Cu (с помощью кислого р-ра $CuSO_4$), Ni и в заключение Cr; при нанесении слоя Cu в 75 μ и Cr в 12 μ ударная прочность фенопластов возрастает в 3 раза, значительно возрастает абразивостойкость и уменьшается водопоглощаемость. Так отделывают дверные ручки, декоративные перила и др. Л. Песин

48753 К. **Переработка и сварка пластмасс (поливинилхлорид, винидур, децелит, экадур, экалит). Практические вопросы и их решение. 3-е изд., перераб. и дополн. Шрадер** (Die Kunststoff — Verarbeitung und- Schweißung. PVC Vinidur, Decelith, Ekadur, Ekalit. Probleme d. Praxis und ihre Lösgn. 3. vollst. überarb und wesentlich erw. Aufl. Schrader Werner. Halle (Saale), Marhold, 1957, XVI, 374 S., ill., 14.50 DM) (нем.)

48754 К. **Литье под давлением. Том. 1. Кретен** (Connaissance du moulage par injection. T. 1. Cretin André. Paris, Ed. rev. «Industr. plast. modernes», 1957, 192 p., ill., 700 fr.) (франц.)

48755 С. **Методы испытаний пластмасс. Теплостойкость** (Tepelna stabilita). Чехосл. стандарт 640225, 1957 (чешск.)

48756 С. **Методы испытаний пластмасс. Остаток на сите** (Zbytek na sítě). Чехосл. стандарт 640213, 1957 (чешск.)

48757 С. **Измерение температуры прогиба под нагрузкой жестких пластических масс** (Mesure de la temperature de flechissement sous charge des matières plastiques rigides). Франц. стандарт T51-005, 1956 (франц.)

48758 С. **Мягкие поливинилхлоридные смеси** (Non-rigid polyvinyl chloride compound). Японск. стандарт K 6723, 1955 (англ.)

48759 С. **Поливинилхлорид** (Polyvinylchlorid (PVC)). Чехосл. стандарт 643201, 1957 (чешск.)

48760 П. **Способ полимеризации** (Method of carrying out polymerization reactions) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 737235, 21.09.55

Полимеризацию мономеров (стирола, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, циклопентадиена, винилхлорида) проводят в присутствии мочевины, тиомочевины, дезоксихолевой к-ты или динитродифенила, при необходимости под давлением и при повышенной т-ре. После завершения полимеризации указанные в-ва удаляют. К полученному полимеру для дальнейшей переработки можно добавлять эмульсии или дисперсии других полимеров, дисперсионная среда которых служит р-рителем для указанных в-в. А. Дабагова

48761 П. **Смеси полиэтиленов. Джонс, Рейнолдс** (Perfectionnements à des mélanges de polyéthylènes. Jones Rufus Vernon, Reynolds William Bryan) [Phillips Petroleum Co.]. Франц. пат. 1109864, 2.02.56

Гомогенная смесь содержит полиэтилен (I), имеющий винильную группу в разветвлениях основной цепи и 5—95 вес. ч. (на 100 ч. смеси) I с концевой винильной группой. Последний получают полимеризацией этилена в присутствии окиси Cr в смеси с соединениями Si или Al при 65,5—232,2°. Из полученного I выбирают определеную фракцию, имеющую мол. вес. ниже, равный или выше среднего мол. веса всего полимера, и смешивают ее с разветвленным I. Фракция с повышенным мол. весом не должна превышать содержание маслянистого полимера в смеси. Смешение производят при 93,3—135° и формуют материал в виде тонкой упаковочной пленки, не проницаемой для водяных паров. Напр., I с т. пл. 116,6°, плотностью 0,956 и мол. в. 8930 смешивают с продажным I в различных пропорциях с содержанием последнего 5—33 ч. на 100 ч. смеси. Получают пленку толщиной 0,0508 *мм*. Проницаемость водяного пара через площадь 645 *см*² за 24 часа для толщины 0,025 *мм* составляет 1,2 *г* (для смеси 5 : 95 вес. ч. соответственно) или 0,53 *г* (для смеси 33 : 67). Ю. Васильев

48762 П. **Полимеризация в суспензии. Мей, Матесон** (Suspension-type polymerization process. May Walter G., Matheson George L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2761889, 4.09.56

Аппарат для непрерывной полимеризации олефинов (I) представляет собой вертикальную трубу с конич. днищем. Полимеризуемый I (или его р-р в инертном углеводороде) поступает через трубу в нижней части конич. днища и полимеризуется, проходя снизу вверх через зону р-ции, в которой диспергирован твердый катализатор. Полимер (или р-р полимера) выходит через трубу в крышке реактора, проходит через циклон для отделения катализатора и частично возвращается в полимеризатор через сопло, расположенное перпендикулярно к боковой стенке на высоте $\sim 1/_3$ общей высоты аппарата. Эта конструкция обеспечивает хорошее перемешивание возвращенной и свежей порции I. Меньшую часть ($\geqslant 10\%$) возвращенного I можно также смешивать со свежим I, поступающим на полимеризацию. Объемное отношение возвращенного и свежего I составляет $> 30:1$. Катализатор после отделения в циклоне попадает в реактор по вертикальной трубе, расположенной по оси полимеризатора и оканчивающейся ниже бокового сопла, но выше перехода цилиндрич. части аппарата в коническую. А. Казакова

48763 П. **Получение полимеров сетчатой структуры** (Réticulation de polymères) [The M. W. Kellogg Co.]. Франц. пат. 1115487, 25.04.56

Для получения сетчатых галогенированных полимеров или сополимеров и уменьшения их растворимости и плавкости полимеры, содержащие F и другой галоид (напр., полихлортрифторэтилен или сополимер хлорофторэтилена и фтористого винилидена), обрабатывают при повышенной т-ре первичными или вторичными аминами (напр., триэтилентетрамином или тетраэтиленпентамином). Р-цию проводят в присутствии минер. основания (напр., PbO, MgO или ZnO). Нагревают в плотно закрытой пробирке в течение 4 дней порошок полихлортрифторэтилена с 20%-ным водн. р-ром этилендиамина. После нагревания полимер теряет растворимость в 1,1,3-трифторпентахлорпропане и не плавится при 260°. Метод применяют для обработки пленки, покрытий, волокна и т. п. Ю. Васильев

48764 П. **Сополимеры сложных виниловых эфиров. Лонгли, Чейпин, Смит** (Vinyl ester copolymers. Longley Raymond I., Jr, Chapin Earl C., Smith Richard F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2740771, 3.04.56

Способ получения сополимеров 2-бутен-1,4-диола и виниловых эфиров алифатич. незамещ. карбоновых к-т, содержащих 1—20 атомов С (напр., винилацетата), состоит в том, что смесь мономеров полимеризуют в отсутствие O_2 под давлением при 100—250° в присутствии радикальных инициаторов (перекиси *трет*-бутила). Сополимер содержит 1—15 (лучше 5,5) вес.% OH-групп. Напр., смесь (в вес. ч.): 90 винилацетата, 10 2-бутен-1,4-диола, 8 бутанола и 3 перекиси *трет*-бутила полимеризуют в автоклаве в атмосфере N_2 1 час при 180°, охлаждают, снимают давление и под вакуумом при 200° удаляют летучие в-ва. Сополимер представляет собой желтую вязкую жидкость, содержащую 1,25 вес.% OH-групп, растворимую в бутаноле, метаноле, диметилформамиде и ацетоне. Б. Киселев

48765 П. Способ снижения вязкости эмульсий полимеров. Герман, Винклер (Verfahren zur Viskositätserniedrigung von Polymeremulsionen. Herrmann Willy O., Winkler Heinz) [Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951301, 25.10.56

Вязкость эмульсий полимеров с высокой конц-ией, содержащих в качестве эмульгаторов поливиниловый спирт и (или) его растворимые в воде производные, снижают добавлением H_2O_2 к эмульсиям, содержащим или не содержащим пластификаторы, лучше при нагревании и при добавлении небольших кол-в к-т и (или) солей. Напр., к 100 *г* ~60%-ной эмульсии поливинилацетата, содержащей 1—2% поливинилового спирта, добавляют 1 *г* 30%-ного р-ра H_2O_2 и нагревают 4 часа при 80° и перемешивании. При этом вязкость (при 25° по Гепплеру в сек.) снижается с 1442 до 161,5. Прибавляя, кроме того, еще 0,1 *г* NaCl, можно снизить вязкость до 18,9. Способ применяют также для обработки эмульсий полимеров, улучшенных по пат. ФРГ 848571 с помощью кротоновой к-ты. М. Альбам

48766 П. Способ придания прочности древесине. Хираяма Синъити [Мицуно кабусики кайся]. Японск. пат. 3949, 9.06.55

Древесину с целью повышения ее механич. прочности пропитывают частично полимеризованными виниловыми соединениями (эфирами винилового спирта, стиролом или эфирами акриловой и метакриловой к-ты). Напр., метилметакрилат смешивают с перекисью бензоила (0,5%) и нагревают 20 мин. при 50°. В вакуумную камеру помещают, напр., городошную биту, выдерживают 20 мин. при давл. 15 *мм* рт. ст., вводят полученный форполимер и выдерживают еще 20 мин. при 15 *мм* рт. ст. Извлеченное пропитанное изделие нагревают 3 часа при 70—80°. А. Фрадкин

48767 П. Шелковые хирургические нитки и перевязочные средства, пропитанные высокополимерами. Николс, Рейсман, Коллинс (Silk sutures and ligatures. Nichols Joseph, Reissmann Thomas L., Collins Warren E.) [Ethicon, Inc.]. Пат. США 2734506, 14.02.56

Некапиллярные шелковые хирургич. нитки в мотках получают, пропитывая их полимерами или сополимерами эфиров метакриловой к-ты ф-лы $CH_2{=}C(CH_3)$-COOR; в случае полимеров R — алкил с 3—6 атомами C, а в случае сополимеров R — алкил, содержащий $\leqslant$ 12 атомов C; спирт. остаток в сополимере содержит в среднем 3—6 атомов C. Кол-во полимера составляет 2—12% (лучше 3—8%) от веса ниток. Обычно для пропитки применяют сополимер — 3 ч. бутилметакрилата с 1 ч. гексилметакрилата; мотки шелка погружают при низком давлении ($\leqslant$ 1 *мм* рт. ст.) в р-р сополимера в органич. р-рителе (напр., толуоле) с вязкостью 0,005—10 *ст*; затем мотки нагревают для удаления большей части р-рителя, пропуская через спец. приспособление при т-ре 250—300°; полимер в этих условиях становится жидким, равномерно распределяется внутри мотка и покрывает его поверхность. Далее мотки нагревают при 130—150°, причем происходит окончательное удаление р-рителя. Пример. 4000 *г* дистилл. воды, 50 *г* лаурилсульфата Na и 40 *г* перекиси бензоила тщательно перемешивают в колбе, из которой во время перемешивания удаляют O_2 непрерывным продуванием N_2 в течение 30 мин. Смесь 1500 *г н*-бутилметакрилата и 500 *г н*-гексилметакрилата постепенно прибавляют в колбу и нагревают так, что по окончании прибавления смеси мономеров т-ра в колбе достигает 50°. При этой т-ре перемешивание продолжают в течение 5 час. По окончании сополимеризации смесь выливают в двойной объем метанола при ~20°. Коагулированный сополимер отжимают досуха, 3 раза экстрагируют кипящим метанолом, тщательно сушат, растирают в порошок и растворяют в таком кол-ве толуола, чтобы р-р содержал 6% твердых в-в. В качестве р-рителя применяют также ксилол, ацетон, этилацетат, метилэтилкетон и жидкие углеводороды, напр. фракции нефти с высокой т-рой вспышки и их смеси. О. Славина

48768 П. Получение сополимеров акрилонитрила и аллилморфолина (Copolymères d'acrylonitrile et d'allylmorpholine et leur procédé de production) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Франц. пат. 1110087, 6.02.56

Акрилонитрил, взятый в кол-ве 85—95% от общего веса мономеров, сополимеризуют с N-аллилморфолином и (или) N-β-металлилморфолином в присутствии 2,5—7,5% (от веса мономеров) алкильных эфиров акриловой или метакриловой к-ты, имеющих 1—4 атома C в алкильной группе. Р-цию проводят при 25—35° в водн. среде при pH 7,5—9, а также в кислой среде, в присутствии окислительно-восстановительных систем. В приемник емк. 2 *л* с мешалкой и двумя воронками вводят 200 *мл* воды и 0,97 *г* триэтаноламина. В воронку A загружают 500 *мл* воды и 3 *г* персульфата K, в воронку B 135 *г* акрилонитрила, 7,5 *г* метилакрилата, 7,5 *г* аллилморфолина и 0,65 *г* триэтаноламина. Приемник нагревают до 30° и смесь мономеров из A вводят в приемник в кол-ве, необходимом для образования р-ра. Затем добавляют 1,5 *г* персульфата K. После начала полимеризации вводят в приемник в течение 5 час. содержимое A и B, сохраняя т-ру 30°, после чего добавляют $NaHCO_3$ в течение 3 час. при 30° для поддержания pH 8. Осадок полимера отфильтровывают, промывают и сушат при 50—60°. Полученный чисто-белый полимер растворим в р-рителях для полиакрилонитрила и имеет константу Фикенчера 85—86. Ю. Васильев

48769 П. Способ получения сополимеров винилиденцианида с диолефинами с сопряженными двойными связями. Гилберт, Миллер (Method for preparing interpolymers of vinylidene cyanide with aliphatic conjugated diolefins. Gilbert Harry, Miller Floyd F.) [B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2740770, 3.04.56

Винилиденцианид и диолефин с сопряженными связями (1,3-бутадиен, изопрен, пиперилен; 2,3-диметилбутадиен или 2-хлорбутадиен) растворяют в неионизированной безводн. среде, добавляют к смеси 0,1—5% ароматич. или алифатич. тиола (тиофенола, тиокрезола, тионафтола или *трет*-бутилтиола) и такое же кол-во сильной неорганич. к-ты (HCl или H_2SO_4) и полимеризуют при ~20°. В качестве среды для полимеризации используют бензол, толуол, гексан. В сополимеризацию можно также вводить стирол. Напр., в 140 ч. бензола растворяют (в ч.) 12,7 бутадиена, 9,0 стирола и 10 р-ра *п*-тиокрезола (10%-ного в бзл.). К 20 ч. р-ра добавляют 2,5 ч. винилиденцианида и 4,0 *мл* 2%-ного р-ра HCl в бензоле. Выход полимера через 18 час. при 20° составляет 81%. В отсутствие к-ты выход полимера 27%. Б. Киселев

48770 П. **Полимеры эфиров алифатических металлилиминодикарбоновых кислот. Форши** (Polymers of dialkyl methallyliminodialkanoates. Forshey William O., Jr.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2739949, 27.03.56

Патентуются полимеры эфиров N-металлилиминодикарбоновой к-ты ф-лы $CH_2{=}C(R)CH_2N(R''COOR')_2$ (R — H или CH_3, R' — низший алкил и R'' — алкилен, содержащий ⩽5 атомов С), а также сополимеры акрилонитрила с 0,1—10% указанных эфиров. Напр., к р-ру 0,342 ч. KH_2PO_4 в 190 ч. дистил. воды (pH 7) добавляют 13 ч. акрилонитрила, 0,685 ч. диметилаллилиминодипропионата, 0,1888 ч. тиомочевины и 5,68 ч. 3%-ной H_2O_2; сосуд продувают N_2, закрывают и выдерживают 3 часа при 20°. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают дистил. водой, р-ром 2 ч. конц. HCl в 200 ч. CH_3OH и метанолом. Получают 7,8 ч. сополимера с приведенной вязкостью 1,23 (для 0,2%-ного р-ра в диметилформамиде). Пленки из сополимера легко окрашиваются кислотными красителями в кислой ванне (pH 3) и обладают хорошей устойчивостью к действию т-ры и кипячению в мыльной воде. С. Басс

48771 П. **Получение легко окрашиваемых формованных изделий из пластических масс, устойчивых к истиранию** (Procédé pour la production d'objets formés en matières plastiques résistant à l'abrasion et au frottement et se laissant facilement colorer) [Badische Anilin-& Soba-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1109823, 2.02.56

Для получения устойчивых к истиранию пленок и волокна применяют сополимеры, содержащие ⩾75% связанного акрилонитрила и N-винилимидазол или одно из его производных, не содержащих других атомов N в ядре (напр., N-виниэлтилимидазол, N-винилметилолимидазол), или же смеси этих сополимеров с полиакрилонитрилом или сополимерами, содержащими ⩾75% акрилонитрила. Сополимеры получают в слабощел. среде. В автоклав с мешалкой последовательно вводят (в ч.) при перемешивании в отсутствие O_2: 20 000 воды, 6 бисульфита Na, 10 Na_2HPO_4, 2,5 NaH_2PO_4, 30 $K_2S_2O_8$. При 60° добавляют 500 р-ра I, состоящего из (в ч.) 2250 акрилонитрила, 75 N-винилметилолимидазола и 37,5 триэтаноламина и 500 р-ра II, состоящего из 175 акриламида и 2825 воды. Через 15 мин. равномерно вводят в течение 1 часа остаток р-ров I и II. Смесь перемешивают еще 1 час при 60°, вводят 30 ч. Na_2SO_3, отделяют полимер от воды и высушивают. Из сополимера можно получать пленку и волокно с удлинением 18% и сопротивлением истиранию в 6—10 раз выше, чем у аналогичных материалов, полученных из чистого полиакрилонитрила. Для окрашивания сополимера применяют обычные красители для текстильных материалов. Ю. Васильев

48772 П. **Сополимер стирола и (или) бутадиена и частично гидрированного продукта взаимодействия фурфурола с кетонами. Харви** (Copolymer of styrene and/or butadiene and partially hydrogenated furfural-ketone product. Harvey Mortimer T.) [Harvey Research Corp.]. Пат. США 2738338, 13.03.56

Частично гидрированный продукт взаимодействия фурфурола с кетонами сополимеризуют в присутствии кислых катализаторов или перекисных инициаторов со стиролом и (или) бутадиеном (I), а также с НК, СК или сополимером I с акрилонитрилом. Для сополимеризации используют частично гидрированные продукты р-ции в щел. среде фурфурола с кетоном, имеющим ⩾2 атомов Н у α-атома С; этот продукт до гидрирования имеет вязкость ⩾50 *спуаз* при 25°, причем его гидрируют до присоединения к двойным связям 15—60% теоретич. кол-ва Н. Также применяют аналогично гидрированные высшие фракции продуктов щел. конденсации фурфурола с кетоном, содержащие ⩾ 60% указанных выше соединений, или же продукты, полученные полимеризацией в кислой среде вышеуказанных в-в. Напр., для сополимеризации применяют частично гидрированные (на 15—60%) моно- или дифурфурилкетоны, полученные при взаимодействии фурфурола с ацетоном, диацетоновым спиртом, метилэтилкетоном или циклогексаноном. Весовое отношение стирола к продукту гидрирования составляет 5—95 : 95—5, а отношение I к стиролу в 3-компонентном сополимере составляет 100 : 10—50, причем отношение I к продукту гидрирования составляет 100 : 5—40 как в 3-компонентном, так и в 2-компонентном сополимере. При получении сополимеров НК или СК на 100 ч. каучука берут 5—100 ч. продукта гидрирования. Напр., 20 ч. стирола, 2 ч. продукта ф-лы $CH_3COCH_2CH_2C{=}CHCH{=}$
$={CHO}$ и 1 ч. перекиси бензоила сополимеризуют при 150° до получения вязкой жидкости, р-р которой в толуоле или стироле используют для пропитки бумаги, стеклянной или хлопчатобумажной ткани, применяемой в качестве электрич. изоляции. Б. Киселев

48773 П. **Моноэфиры терефталевой к-ты и получаемые из них полиэфиры** (Nouveaux monoesters de l'acide téréphtalique et leurs polyesters) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Франц. пат. 1111848, 5.03.56

Моноэфир терефталевой к-ты и гликоля получают частичным омылением диэфира гликоля и терефталевой к-ты в присутствии щелочи или частичной каталитич. гидрогенизацией эфира ф-лы $(R')(R'')(R''')$-$COOCC_6H_4COO(CH_2)_nCH_2OH$, где R' — ароматич. или гетероциклич. радикал, R'' и R''' — H, углеводородный радикал или то же, что и R', $n = 1$—12, с превращением сложноэфирной группы в COOH-группу. Другим методом получения является р-ция переэтерификации щел. или щел.-зем. солей алкильных моноэфиров терефталевой к-ты (алкил имеет 1—6 атомов С) гликолем, взятым в большом избытке, в присутствии катализатора. Полученные моноэфиры конденсируют в полимеры, нагревая их до т-ры плавления или выше, в присутствии катализатора (сильной к-ты) или без него, в атмосфере инертного газа, под уменьшенным давлением. Поликонденсацию можно проводить в р-рителе, общем для мономера и полимера. Напр., 24,2 *г* Na растворяют в 900 *г* безводн. этиленгликоля, добавляют 180 *г* монометилового эфира терефталевой к-ты и перемешивают смесь при 45°. Через 30 мин. получают практически прозрачный р-р. Последний фильтруют и выливают в смесь 2000 *мл* воды и 145 *мл* конц. HCl. Выпадает моногликолевый эфир терефталевой к-ты, котрый отделяют центрифугированием и промывают водой. После перекристаллизации из амилацетата или воды т. пл. 184,5—185,5°. Ю. Васильев

48774 П. **Получение модифицированных алкидных смол** (Perfectionnement à la préparation des alkydes modifiés) [Pechiney (Cie de Produits Chimiques et Électrométallurgiques)]. Франц. пат. 1111298, 24.02.56

Алкидные смолы получают конденсацией двуосновных ненасыщ. к-т (малеиновой, фумаровой, итаконовой, мезаконовой или продуктов их присоединения к диеновым соединениям, напр., гексахлорэндометилентетрагидрофталевой к-ты) с многоатомными спиртами (напр., глицерином), имеющими две свободные OH-группы и по крайней мере одну OH-группу, этерифицированную жирной ненасыщ. к-той с 6—12 атомами С. Эти эфиры очищают озонированием и ректификацией. Напр, применяют моноэфир глицерина и энантовой к-ты с т. кип. 145°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4542, d^{20} 1,062. Конденсацию проводят в отсутствие воздуха, с удалением образующейся воды, при нагревании до 100—250° (или 150—170°). При работе в присутствии жидкости, удаляющей воду в виде азеотропной смеси, т-ра может

быть понижена до 120—140°. Длительность р-ции зависит от желаемой степени конденсации. К продукту р-ции по охлаждении можно добавить ненасыщ. мономер, совместимый с полиэфиром, и инициатор полимеризации для получения неплавкой смолы. Напр., в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, нагревают в токе Ar при 170° 1 моль чистого малеинового ангидрида и 1 моль монопеларгоната глицерина, очищ. действием O_3 и перегнанного при 0,3 *мм* рт. ст. Образующаяся вода увлекается током Ar, конденсируется и взвешивается для контроля конденсации. После 3 час. нагревания массу охлаждают и добавляют 25 вес.% стирола. Продукт при введении 3% перекиси бензоила быстро полимеризуется при 120° и может быть использован для произ-ва стеклопластиков. Ю. Васильев

48775 П. **Получение смол, растворимых в щелочах.** Гринли (Perfectionnements relatifs aux résines solubles dans les alcalis, et à des compositions qui les contiennent. Greenlee Sylvan Oweb) [S. C. Johnson & Son, Inc.]. Франц. пат. 1110892, 17.02.56

См. канадск. пат. 513735, РЖХим, 1958, 9843.

48776 П. **Изготовление термореактивных материалов, особенно фенолформальдегидных пресс-порошков** (Perfectionnements apportés aux procédés de fabrication des matières à mouler thermodurcissables, telles, notamment, que les poudres à mouler du type phénol formaldéhyde) [La Bakélite]. Франц. пат. 1111289, 24.02.56

Для улучшения связи между мелким порошком термореактивной смолы и наполнителем смачивают смесь в кол-ве 10—15% от ее веса в-вом, способным растворять смолу, напр. метанолом, этиловым спиртом, ацетоном или некоторыми жидкими фенольными смолами. Напр., для приготовления композиции следующего состава (в ч.): фенольная смола 27, отвердитель 2,7, MgO 0,5, пластификаторы 2,3, пигменты 2,5 и древесная мука 65, измельчают отдельно смолу, отвердитель и пластификаторы до размера частиц ~ 40 μ. Измельченные в-ва смешивают в течение 15 мин. во вращающемся смесителе с добавлением древесной муки до получения гомог. смеси. В 100 ч. смеси вводят 10 ч. метанола и продолжают перемешивание, меняя несколько раз направление вращения до полного высыхания (~ 15 мин.). Это время может меняться в зависимости от окружающей т-ры. Ю. Васильев

48777 П. **Смолы из продуктов реакции нитрометана.** Парк, Андерсон (Resinous nitromethane reaction products. Park Harold F., Anderson Robert J.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2760951, 28.08.56

Смолу для прессматериалов и для пропитки получают при взаимодействии 0,5—3 молей CH_2O с 1 молем смеси 5—90 мол.% нитрометана (I) и 10—95 мол.% фенола (II) в присутствии щел. или кислого катализатора. В последнем случае I, II и кислый катализатор нагревают в безводн. среде (иначе I разлагается), добавляют CH_2O в кол-ве 0,5—2 моля на 1 моль I и II и по окончании р-ции нейтрализуют реакционную массу. Напр., 32 ч. (0,5 моля) I, 50 ч. II и 0,6 ч. H_2SO_4, уд. в. 1,84, нагревают до 95° и медленно вводят в течение 1 часа 110 ч. формалина (эквивалентно 1,4 моля CH_2O). Смесь затем перемешивают еще 2 часа при 95° и обезвоживают в вакууме. Получают твердую темно-коричневую термореактивную смолу, ограниченно растворимую в ацетоне. При необходимости реакционную смесь можно нейтрализовать $Ca(OH)_2$. А. Казакова

48778 П. **Получение комплексных соединений модифицированных аминопластов.** Селле (Complexes de résines aminoplastiques modifiées et leur procédé de préparation. Sellet Lucien). Франц. пат. 1111654, 2.03.56

Модифицированные аминопласты получают р-цией дициандиамида (I) с растворимой в воде алифатич. к-той, имеющей ⩽ 4 атомов С (напр., уксусной, пропионовой, молочной, дигликолевой) или ароматич. к-той, имеющей по крайней мере одну SO_3H-группу (напр., сульфобензойной, толуолсульфоновой). Р-цию проводят при 70—120° (или 70—80°) в течение 0,5—5 час. при мол. соотношении I и к-ты от 1 : 1 до 1 : 4. Продукт р-ции можно дополнительно нагревать 2—5 час. до 110—120°, после чего обрабатывать в присутствии воды при 80—100° в течение 2—5 час. CH_2O или его производным — параформальдегидом или гексаметилентетрамином (II). Кол-во воды должно быть по крайней мере вдвое больше кол-ва II. Содержание II составляет 2—5 молей на 1 моль I, использованного в 1-й фазе. Далее продукт р-ции обрабатывают при 50—100° в течение 1—5 час. солями тяжелых металлов и органич. или минер. к-т, взятыми в кол-ве 0,5—1 моля на 1 моль I, напр. $(Al(OH)_2(CH_3COO) \cdot {}^1/_3H_3BO_3$, $Al(OH)(OOCH)(OOCCH_3)$, формиатом Al, основным сульфатом Cr или Zr, хромокалиевыми квасцами, сульфатами и хлоридами Cu, Fe или Zn. Продукт р-ции можно также предварительно обработать при 80—100° в течение 2—5 час. содержащим сульфогруппу в-вом в кол-ве 1—2 моля на 1 моль I (напр., солями щел. металлов и к-ты ф-лы $C_{12}H_{25}COOCH_2CH(OH)CH_2SO_3H$ или солью метилтаурина) и затем солями тяжелых металлов. Напр., смесь 168 *г* I, 102 *г* муравьиной к-ты (90%-ной) и 102 *г* воды медленно нагревают до начала экзотермич. р-ции (при 75°), в результате которой т-ра поднимается до 108°. Далее продолжают нагревание с обратным холодильником при 110°. Через 3 часа 5%-ный р-р продукта имеет pH 6,95. Добавляют 486 *г* 35%-ного CH_2O и нагревают смесь еще 3 часа при 95°. 5%-ный р-р продукта должен иметь pH 5,05. Прибавляют 186 *г* $Al(OH)_2(CH_3COO) \cdot {}^1/_3H_3BO_3$ и вновь нагревают 3 часа при 95°. Получается модифицированный комплекс, имеющий в 5%-ном р-ре pH 5,2, который применяют для дубления кож.

Ю. Васильев

48779 П. **Получение синтетических полимеров** (Fabrication de polymères synthétiques) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат., 1110883, 17.02.56

Эластичный материал получают при взаимодействии ⩾ 2 молей ароматич. диизоцианатов (напр., 1,5-нафтилендиизоцианата) с 1 молем полиэфира, имеющего мол. в. > 5000 (лучше 7500—12 500). При использовании полиэфира, имеющего мол. в. 1500—2500, в р-цию берут на 1 моль полиэфира 1,1—1,25 моля диизоцианата. Полиэфир (напр., полиэтиленгликольадипинат) получают из гликолей и дикарбоновых к-т. Обработку диизоцианатом проводят при 140—170° в присутствии катализатора $Be(OH)_2$ в кол-ве 0,01—0,1% от веса модифицированного полиэфира. Готовый продукт подвергают термич. обработке в течение 8—20 час. при 70—120°. Напр., 200 ч. полиэтиленадипината с мол. в. 1970 нагревают до 140—150° в смесителе, добавляют 26,7 ч. 1,5-нафтилендиизоцианата, перемешивают 20 мин. и вводят 0,109 ч. $Be(OH)_2$. Еще через 20 мин. получают частично вулканизованный модифицированный полиэфир в виде каучукоподобного теста, которое прессуют в листы при 150° и давл. 40 *кГ/см²* в течение 15 мин. Листы затем нагревают 16 час. при 80°. Материал имеет сопротивление на разрыв 462 *кГ/см²* и удлинение 640%. Ю. Васильев

48780 П. **Полимеризация пирролидона и пиперидона.** Ней, Кроутер (Polymerization of pyrolidone and piperidone. Ney William O., Jr, Crowther Milton) [Arnold, Hoffman & Co., Inc.]. Пат США 2739959, 27.03.56

Лактамы (пирролидон, пиперидон) полимеризуют при 0—200° (или 20—50°) в блоке или в дисперсии

среде углеводородного разбавителя (петр. эф., пентана и др.), взятого в кол-ве 1—100 ч. (или 30 ч.) на 10 ч. лактама в присутствии щел. катализатора и содержащего ацильную группу активатора (ацетилпирролидон, органич. перекиси, ангидриды, лактоны, карбоновые к-ты и их эфиры), взятого в кол-ве 0,001—25% (или 2—10%). Напр., 200 ч. пирролидона и 1 ч. KOH нагревают до 90—120°/0,5—10 *мм* и отгоняют 20 ч. фракции, содержащей воду. Далее в смесь водят 20 ч. γ-бутиролактона и оставляют стоять 2 часа при ~ 20°. Затвердевший продукт измельчают, обрабатывают 500 ч. воды, полимер отфильтровывают и тщательно промывают дистил. водой. Выход 91 ч. Ю. Васильев

48781 П. **Производство новых кремнийорганических пластических масс.** **Т о и с а в а** [Сумимото кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6144, 31.08.55

1 моль гексахлордисиланметана (I) обрабатывают 2 молями C_2H_5MgCl в 1 *л* эфира, отделяют $MgCl_2$ и разгоняют в вакууме. Получают 83 *г* в-ва с т. кип. 90—106°/12 *мм* и 64 *г* смеси ди- и триэтилзамещ. **I** с т. кип. 106—115°/10 *мм*, которую гидролизуют водой в среде 300 *мл* эфира. 50 *г* продукта гидролиза нагревают с р-ром 100 *г* метилфенилдихлорсилана (**II**) в 100 *мл* $C_6H_5CH_3$ в течение 5 час. при 100° и затем после отгонки $C_6H_5CH_3$ еще 3 часа при 200°. Полученный полимер устойчив при 150°. 1 моль **I** в 1 *л* эфира обрабатывают 2,1 моля CH_3MgBr и 1,1 моля C_6H_5MgBr; продукт р-ции гидролизуют льдом и нагревают, как указано выше. Получают растворимый в сольвент-нафте, устойчивый до 200° изоляционный лак. Из 5 ч. *бис*-(диметилхлорсилил)-метана, 10 ч. **II** и 10 ч. CH_3SiCl_3, после гидролиза при 0° и нагревания в течение 1 часа при 150° и 20 мин. при 200° получают 12 ч. лака, растворимого в равном кол-ве сольвент-нафты. К 1 молю гексаметоксидисиланметана в 256 *мл* эфира добавляют 2,2 моля CH_3MgBr. После разложения получают 38 *г* *бис*-(метилдиметоксисилил)-метана, т. кип. 183—184°, $n^{20}D$ 1,4121, d_4^{20} 0,9679, который гидролизуют водой со льдом и сушат при повышенной т-ре. Термостойкость полученных полимеров составляет 150—250°. Н. Швецов

48782 П. **Продукт реакции полиорганосилоксановой смолы, многоатомного спирта, кислот высыхающих масел и фенолальдегидной смолы.** **Р а у н е р** (Reaction product of organopolysiloxane, polyhydric alcohol, drying oil acid and phenolaldehyde resin. R a u n e r L a w r e n c e A.) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2718507, 20.09.55

Композиция представляет собой продукт р-ции (в вес. %) 5—90 полиорганосилоксана ф-лы $R_nSiX_mO_{(4-m-n)/2}$, 5—90 смеси многоатомного спирта с 3—4 OH-группами в молекуле и к-т высыхающих масел и 5—60 растворимой в высыхающих маслах фенолформальдегидной смолы. Соотношение между спиртом и к-тами таково, что на 1 OH-группу приходится 0,2—1 COOH-группы. В ф-ле R — одновалентный углеводородный радикал или галогенированный углеводородный радикал, X — атом галогена, алкокси- или OH-группа, n — число от 1 до 2, m — число от 0,05 до 3 и $n + m \leqslant 4$. А. Жданов

48783 П. **Состав для удаления отвержденных силоксановых смол с металлических поверхностей.** **Д а н к а н** (Composition and method for removing hardened silicone resin glazes from metal surfaces. D u n c a n I r a J.) [Detrex Corp.]. Пат. США 2755209, 17.07.56

0,02—5% гидроокиси щел. металла растворяют в смеси 1—97% хлорированного углеводорода (CH_2Cl_2, CCl_4 или C_2Cl_4) и спирта (C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, $C_5H_{11}OH$, пропиленгликоля, ди- или трипропиленгликоля). Кроме указанных компонентов, состав может также содержать 0,25—1% фенола. Для удаления смолы изделие погружают на несколько минут в состав, нагретый до 55—75°, извлекают, ополаскивают водой и сушат. Состав не разрушает луженые оловом поверхности и места пайки. А. Жданов

48784 П. **Композиции, содержащие полиорганосилоксановые смолы, и получаемые из них материалы.** **Л ь ю и с, Ф и л о ф с к и й** (Resinous silicon-containing compositions and products produced therewith. L e w i s D a n i e l D., P h i l o f s k y H a r o l d M.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2739638, 27.03.56

Полиорганосилоксановые смолы получают совместным гидролизом в-в ф-л $XSi(R_2)C_6H_4Si(R_2)X$ и $RSi(X)_2Y$. В ф-лах R — насыщ. углеводородный остаток (напр., CH_3, C_2H_5, C_6H_5), X — гидролизуемая группа (Cl, алкокси- или аминогруппа) и Y — олефиновый радикал (винил, аллил или винилфенил). Указанные смолы применяют для изготовления лакоткани, миканита и покрытий на проводах. Гидролиз проводят в среде р-рителей (бензола, серного эфира, этанола), в которых растворимы как исходные мономеры, так и продукты р-ции. В качестве гидролизующих агентов применяют воду или разб. р-ры минер. (H_2SO_4, HCl) или органич. к-т. Получаемые в результате гидролиза полимеры в виде вязких жидкостей отверждают нагреванием в течение 1—4 час. при 100—130° в присутствии 0,1—2,0% перекисей бензоила, *трет*-бутила и ускорителей (нафтената Co или азометинов). Для увеличения стабильности при хранении вводят 0,01—0,1% гидрохинона или резорцина. Напр., смесь (в ч.) 37,5 фенилвинилдиэтоксисилана, 30 диметилдиэтоксисилана и 81,2 1,4-*бис*-(этоксидиметилсилил)-бензола (по Гриньяру из 25 *г* *п*-дибромбензола и 292 *г* Mg в 50 *мл* эфира; к нагретой смеси добавляют р-р 1155 *г* *п*-дибромбензола и 1480 *г* диэтилдиэтоксисилана в 975 *мл* эфира, кипятят, фильтруют, фракционируют; т. кип. 123—125°/3,5 *мм*, d^{25} 0,9411, $n^{25}D$ 1,4748) растворяют в 165 бензола, охлаждают до 0° и гидролизуют, вводя 100 80%-ной H_2SO_4 в течение 1 часа при 0°. Смесь затем перемешивают еще 1 час при ~ 20°, отделяют водн. слой, промывают от к-ты р-ром $NaHCO_3$ и отгоняют бензол и остатки воды в вакууме. Получают 80 ч. способного полимеризоваться масла с вязкостью 6 *пуаз* при 25°, которое применяют для компаундирования обмоток и в качестве заливочных масс. При повторной обработке 50%-ного бензольного р-ра масла 80%-ной H_2SO_4 получают более вязкое масло (5400 *пуаз* при 25°), которое при введении 1,7% *трет*-бутилпербензоата полимеризуется в течение 45 мин. при 110° и применяется для склейки слюды. Полимеры имеют диэлектрич. проницаемость и tg δ (при 60 *гц*) 2,17 и 0,0027 при 25°; 2,42 и 0,0025 при 150° или (при $1{,}2 \cdot 10^6$ *гц*) 2,68 и 0,0086 при 25° и 2,41 и 0,0026 при 150°. К. Беляева

48785 П. **Инициатор полимеризации в гомогенной среде** (Initiateur de sûreté, pour polymérisation d'addition en phase homogène) [Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Франц. пат. 1113185 26.03.56

В качестве инициаторов полимеризации в гомог. среде применяют кристаллич. органич. соединения, в которых H_2O_2 связана по типу кристаллизационной воды, напр. соединение мочевины с H_2O_2. Инициатор растворяют в мономере или вводят в виде р-ра в органич. р-рителе. Напр., к свежеперегнанному стиролу при 20° добавляют 0,2% кристаллич. соединения мочевины с H_2O_2, после растворения вводят в качестве ускорителя 0,005% нафтената Fe, содержащего 4% Fe, и нагревают в отсутствие воздуха 10 час. при 80°. Выход полистирола 90%. Ю. Васильев

48786 П. Ингибитор полимеризации (Inhibiteur de polymérisation) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1111333, 24.02.56

Для стабилизации мономерных винильных соединений добавляют в качестве ингибитора полимеризации 0,01—0,1% антрацена от веса мономера. Ю. Васильев

48787 П. Эмульгаторы для эмульсионной полимеризации органических соединений (Émulsifiants pour la polymérisation en émulsion de composés organiques polymérisables) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Франц. пат. 1115338, 23.04.56

В качестве эмульгаторов для полимеризации используют сложные эфиры фосфорной к-ты ф-лы $O{=}P(OR')(OR'')(OR''')$, где R' — алкил, циклоалкил, арил или аралкил, R'' — то же, что и R', или H, NH_4 или атом щел. металла, и R''' — атом щел. металла или NH_4. Эти в-ва неограниченно стабильны при т-ре до 170° и выше и в случае разложения не дают продуктов, разрушающих полимер. Напр., в 700 ч. 1,5%-ного р-ра двунатриевой соли монолаурилфосфорной к-ты эмульгируют 300 ч. винилхлорида и полимеризуют обычным способом в присутствии 1 ч. $K_2S_2O_8$; получают эмульсию, дающую после высушивания распылением стабильный поливинилхлорид. Ю. Васильев

48788 П. Пластификаторы для термопластичных смол. Хёльшер (Weichmacher für thermoplastische Kunststoffe. Hölscher Friedrich) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 953657, 6.12.56

В качестве пластификаторов для термопластичных смол применяют малолетучие эфиры *n*-хлор-γ-фенилмасляной к-ты. Напр., смесь (в ч.): *n*-хлор-γ-фенилмасляной к-ты 397, 2-этилгексанола 260, толуола 1500, *n*-толуолсульфоновой к-ты 7, кипятят 8 час. с обратным холодильником и ловушкой; в ловушке собирается 36 ч. воды. Затем добавляют 30 ч. обесцвечивающего угля, кипятят еще 2 часа, отфильтровывают уголь, нейтрализуют 5%-ным р-ром соды, промывают несколько раз водой, отгоняют под вакуумом толуол и получают 585 ч. 2-этилгексилового эфира *n*-хлор-γ-фенилмасляной к-ты. Поливинилхлорид, пластифицированный полученным эфиром (60 : 40), имеет прочность на разрыв 167 *кГ/см²*, удлинение при разрыве 380%, морозостойкость до —40° и уд. объемное сопротивление 10^{11} *ом см*. М. Альбам

48789 П. Полигликольадипаты (Polyesters d'adipates glycoliques et leur procédé de fabrication) [Godfrey L. Cabot., Inc.]. Франц. пат. 1110857, 17.02.56

Пластификатор для поливинилгалогенидов состоит из смеси эфиров общей ф-лы: $ROOC(CH_2)_xCOO[R'OCO(CH_2)_xCOO]_nR$, где R — алкил, имеющий 1—6 атомов C, R' — алкилен, оксиалкилен или полиметилен, x имеет значение 2—8 и n — число, равное или большее 1. Эфир имеет мол. в. < 1000. 25—75% этой смеси составляет *бис*-эфир с $n = 1$, а остальную часть — эфиры с $n > 1$. R' представляет собой остаток гликоля или смеси гликолей (этилен-, пропилен-, полиэтилен- или полипропиленгликолей), а радикал $(CH_2)_x$ является остатком к-ты или смеси к-т (янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, азелаиновой, субериновой или себациновой). Пластификатор получают р-цией избытка эфира алифатич. одноатомного спирта и двуосновной к-ты с гликолем в присутствии кислого или (лучше) щел. катализатора с последующим извлечением из смеси полученного смешанного эфира. Напр., смесь 146 ч. адипиновой к-ты и 53 ч. диэтиленгликоля нагревают в течение 3,5 час. при 155—259° до выделения 17 ч. воды. К 182 ч. остатка добавляют 51 ч. 95%-ного этанола, 88 ч. толуола и 0,5 ч. *n*-толуолсульфоновой к-ты и нагревают смесь с обратным холодильником и декантатором в течение 4 час. Отделившуюся за это время жидкость насыщают K_2CO_3 и неводн. слой возвращают в реактор. Продукт р-ции промывают водой и 5%-ным р-ром Na_2CO_3 для удаления кислых в-в и отгоняют р-ритель и промежуточные продукты р-ции под уменьшенным давлением. Ю. Васильев

48790 П. Приготовление и применение порошков из волокнистых материалов. Бертье (Fabrication et utilisation de poudres à éléments fibreux. Berthier René-Marie). Франц. пат. 1109802, 2.02.56

Порошок из измельченных волокон хлопка, шелка, найлона, стекла, служащий наполнителем для пластмасс, получают, распределяя волокна в промежуточном вспомогательном материале (напр., в сахаре или льде), который по затвердевании растирают вместе с волокном в порошок. Вспомогательный материал удаляют тем или иным физ. или хим. способом (напр., растворением, расплавлением), а измельченное волокно, средняя длина которого не должна превышать определенной (для данного вида и диаметра волокна) величины, ниже которой не происходит комкования его при диспергировании, используют в композициях со смолами, напр. полиэфирами. Ю. Васильев

48791 П. Получение стабилизаторов для винилгалогенидных смол (Stabilisants des résines vinyliques halogénées et leur procédé de fabrication) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Франц. пат. 1111320, 24.02.56

Для стабилизации поливинилгалогенидов (поливинилхлорида) применяют сульфиды алкилолова, в частности ди- и триалкилолова (напр., сульфиды ди- и трибутилолова), в кол-ве 1—5% от полимера. Стабилизатор получают р-цией моно- и полисульфидов щел. металлов в водн. среде с хлоридом ди- и триалкилолова. Напр., смесь 240 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 170 *г* воды и 325 *г* хлорида трибутилолова нагревают при перемешивании на водяной бане 3 часа при 90—95°. По охлаждении продукт р-ции разделяется на 2 слоя. Верхний, бесцветный слой, состоящий из сульфида трибутилолова, декантируют, промывают 3 раза по 200 *мл* воды, отделяют от воды и сушат под вакуумом на водяной бане. Получают 290 *г* бесцветного чистого продукта, имеющего $n^{21}D$ 1,5180. Выход 95% теоретического. Ю. Васильев

48792 П. Способ получения новых продуктов конденсации (Nouveaux produits de condensation, leur préparation et leur utilisation) [Ciba (Société Anonyme)]. Франц. пат. 1110903, 20.02.56

1 моль полиалкиленполиамина обрабатывают по крайней мере 2 молями высшей неароматич. карбоновой к-ты или одним из ее производных и 1 молем акрилонитрила (I), метакрилонитрила, акриламида, метакриламида, их замещ. или соответствующих производных β-галоидопропионовой к-ты. В частности, продукт р-ции 1 моля **I** и 1 моля диэтилентриамина (**II**) обрабатывают 2 молями технич. стеариновой к-ты. Патентуются также растворимые четвертичные аммонийные соли (напр., продукты бензилирования) указанных в-в, применяемые в качестве дестатизаторов и мягчителей для придания мягкости волокну из полиакрилонитрила. В 26 ч. **II** растворяют при нагревании 17,75 ч. акриламида. После добавления 135 ч. стеариновой к-ты медленно нагревают при перемешивании до 160—165°. После 4—5 час. нагревания проба растворима в разб. горячей CH_3COOH. В 10 ч. расплавленного продукта вливают 34 ч. горячей 6,2%-ной CH_3COOH. Получают гомог. пасту, легко растворимую в горячей воде. Ю. Васильев

48793 П. Дестатизация изделий из пластмасс. Роу, Флауэр (Destaticization of plastic articles. Rowe

Richard G., Flower Guiles, Jr) [Dictaphone Corp.]. Пат. США 2761787, 4.09.56

Для дестатизации изделий (напр., лент для звукозаписи или граммофонных пластинок) в прессматериал на основе ацетобутирата целлюлозы или сополимера винилхлорида и винилацетата вводят до 10 вес. % (напр., 2 вес. %) 2-гептадецил-2-имидазолин-1-этанола (полученного нагреванием аминоэтилэтаноламина со стеариновой к-той), который одновременно является смазкой при прессовании. А. Казакова

48794 П. **Стеклянное волокно, покрытое смолой, и способ его изготовления. Томас** (Coated glass strands and process of preparing the same. Thomas Walter M.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2766142, 9.10.56

Стеклянное волокно покрывают последовательно глицидным (или полиглицидным) эфиром акриловой или метакриловой к-т и ненасыщ. полиэфиром, полученным из насыщ. многоатомного спирта и α,β-ненасыщ. поликарбоновой к-ты, и затем сополимеризуют нанесенное связующее под давлением при нагревании. Ненасыщ. полиэфир можно разбавлять мономерным винильным соединением (стиролом). Напр., пряди стеклянных волокон, выходящие из прядильной печи, обрызгивают глицидным эфиром акриловой к-ты и затем смесью 2 ч. стирола с 1 ч. полиэфира, полученного из диэтиленгликоля, адипиновой к-ты и малеинового ангидрида. Пропитанное волокно затем нагревают под давлением (110°, 14 *кГ/см²*) для сополимеризации связующих. А. Казакова

48795 П. **Способ и аппарат для изготовления штампов. Лиейинен, Бей** (Apparatus and method for making dies. Lyijynen Fred, Bey Stanley J.) [Chrysler Corp.]. Пат. США 2751626, 26.06.56

Для изготовления пластмассовых штампов из термопластичной смолы и стеклянного волокна последнее загружают в металлич. цилиндр слоем, толщина которого увеличивается от центра к периферии; в цилиндр заливают жидкую смолу и вводят поршень, состоящий из двух дисков с отверстиями и прокладки между ними, который создает в цилиндре давл. ~1,76 *кГ/см²*. Под действием давления смола пропитывает стеклянное волокно и выдавливается через отверстия в поршне (стеклянное волокно задерживается прокладкой). Пропитанное таким образом стекловолокно прессуют и отверждают обычными методами под давл. ~7 *кГ/см²* с использованием матрицы, определяющей нужный профиль штампа. Для повышения твердости и прочности рабочей поверхности штампа между прессовочной массой и матрицей прокладывают стеклоткань. Приведены схема машины для получения и прессования массы и чертежи основных ее узлов. А. Петрашко

48796 П. **Способ повторного формования пластических материалов. Дик** (Process of reshaping plastic materials. Dick Franklin) [Richard A. Fisch]. Пат. США 2751629, 26.06.56

Изделия сложной конфигурации получают из листовой или цилиндрич. заготовки из термопластичного материала, содержащего пластификатор, растворимый в органич. р-рителях, в которых сам полимер не растворяется. Такой материал вместе с оправкой, предназначенной для покрытия пластиком или придания формы, помещают в ванну с р-рителем, где происходит экстрагирование содержащегося в материале пластификатора. Материал становится рыхлым, но сохраняет свою форму и размеры. После этого производится сушка заготовки горячим воздухом, материал дает усадку и плотно охватывает оправку, которая может быть затем удалена. Готовое изделие имеет повышенную твердость по сравнению с исходным материалом. В качестве термопластов используют производные целлюлозы (ацетат, ацетобутират, ацетопропионат, бутират, пропионат или этилцеллюлозу), виниловые смолы, полистирол, полиэтилен, полиизопрен и др. Композиция содержит 30—95% полимера и 2—50% растворимого пластификатора в зависимости от необходимой степени усадки. Материал может содержать также красители и пигменты в кол-ве 0—35%, и нерастворимый пластификатор. Примерный состав исходного термопласта (в %): ацетобутирата целлюлозы 84, дибутилсебацината 15, пигмента или красителя ~0,1, винной к-ты (стабилизатор) ~0,1. Р-ритель — спирт. А. Петрашко

48797 П. **Способ изготовления армированного слоистого материала. Уорп** (Method of making reinforced laminated material. Warp Harold) [Flex-O-Glass, Inc.]. Пат. США 2742391, 17.04.56

Гибкий слоистый материал, предназначенный для использования в качестве заменителя стекла там, где требуется повышенная механич. прочность в сочетании с хорошим светопропусканием, состоит из прочной сетки, оклеенной с двух сторон прозрачным синтетич. полимером. Сетка может быть сплетена из металлич. проволоки или синтетич. элементарных или крученых нитей. Для снижения влияния арматуры на прозрачность готового материала применяют сетку с ячейкой ~6,3 *мм* и диаметром нитей ~0,25 *мм*. Листовой материал толщиной ~0,025 *мм*, оклеивающий с двух сторон сетку, обладает механич. прочностью, высокой светопропускающей способностью, устойчивостью к атмосферным воздействиям и гибкостью при повышенной и низкой т-рах. Для оклейки применяют ацетат, ацетобутират и ацетопропионат целлюлозы, этилцеллюлозу, полистирол, полиэтилен и полиакрилаты. Сетку предварительно покрывают полимером, который обволакивает каждую нить, оставляя ячейки открытыми. Это покрытие скрепляет сетку в местах переплетения, предохраняет листы материала от прорезания сеткой при наложении вальцеванием, снимает напряжения, возникающие между слоями материала при изгибах и изменении т-ры, увеличивает сцепление листового материала с арматурой и устраняет воздушные пузырьки около нитей сетки при наложении листов. В качестве такого покрытия применяют поливинилацетат, а также полимер на основе винилхлорида, винилацетата и малеинового ангидрида; для сохранения эластичности при низких т-рах в полимер вводят пластификаторы, напр. диоктил- и (или) дибутилфталат. Полимер наносят на сетку из р-ра (в метилэтилкетоне или ацетоне), дисперсии или суспензии. В случае применения р-ра сетку сушат при ~93° в течение 12—15 сек., а в случае применения дисперсии — при ~177°, поэтому последний способ применяют только в случае металлич. сетки. Облицовочные листы накатывают на сетку между вальцами, нагретыми до ~82°. Приведена технологич. схема изготовления материала. А. Петрашко

48798 П. **Изготовление изделий из пластических масс с различной степенью полимеризации в отдельных частях. Виллепль** (Pièce en matière plastique à polymérisation différentielle et son procédé de fabrication. Villeple Paul) [Office Technique International]. Франц. пат. 1110848, 17.02.56

Для получения фрикционных деталей из пластмасс (напр., дисков сцепления, тормозов и т. д.) отдельные части изготовляемой детали подвергают различной тепловой обработке так, чтобы участки с повышенной механич. прочностью имели более высокую степень полимеризации, чем участки трущихся поверхностей. Для этого одни элементы пресс-формы нагревают менее интенсивно, чем другие, напр., применяя теплоизолирующие прокладки. Можно также часть изделия нагревать ВЧ-токами до окончательного формования,

а трущиеся поверхности нагревать ВЧ-токами после окончательного формования детали. Ю. Васильев

48799 П. Многослойные изделия из пластических масс. Фридер (Assemblage feuilleté en matière plastique. Frieder Leonard Peter). Франц. пат. 1113396, 28.03.56

Многослойный материал с хорошим сопротивлением удару для изготовления военных шлемов, укрытий, сидений для пилотов, щитов для автомашин и десантных средств состоит из многих листов волокнистого в-ва (стеклянной или найлоновой ткани), пропитанного термореактивной или термопластичной синтетич. смолой, напр. полиэтиленом, полистиролом, фенолформальдегидными смолами, полиэфирами и т. д. В материале могут чередоваться пропитанные и непропитанные (напр., из полимерных пленок с диспергированным в них абразивным в-вом или из переплетенных лент из волокнистого материала) слои. Степень пропитки отдельных слоев различна так, чтобы в материале содержались поочередно относительно твердые и мягкие слои. Слои связаны между собой в отдельных участках, сумма площадей которых должна быть меньше всей площади, что позволяет отдельным слоям деформироваться при ударе независимо от соседних слоев. Связь слоев осуществляется конич. пробками из синтетич. смолы или прошивкой по периферии найлоновой нитью. Ю. Васильев

48800 П. Гибкий многослойный материал (Matière souple en feuille à plusieurs épaiseurs) [Soc. An. des Pneumatiques Dunlop, Semtex Ltd]. Франц. пат. 1111542, 1.03.56

Материал для покрытия полов состоит из резиновой подложки толщиной 0,76—5 *мм*, склеенной с внешним слоем толщиной 0,25—1,52 *мм*, изготовленным из термопластич. материала, содержащего 24—50% связующего на основе пластифицированной поливиниловой смолы (поливинилхлорид или сополимер винил- и винилиденхлорида или винилацетата) и 50—76% наполнителя. Термопластич. материал содержит $\geqslant 5$ вес.% асбестовых или подобных волокон и 1—5% продутого касторового, льняного, хлопкового, тунгового или иного растительного масла. Суммарное кол-во пластификатора и масла составляет 35—70% от веса смолы. В состав внешнего слоя вводят также нафталинформальдегидную, другую углеводородноформальдегидную, кумароновую или иную, не поливиниловую смолу. Внешний слой склеивают с основой клеем из каучука (акрилонитрильного) или винилового полимера и смешанного резината амфотерного и сильно электроположительного металла. На склеиваемую поверхность внешнего слоя наносят второй клей из каучука и термореактивной (фенолформальдегидной) смолы. Подложку упрочняют введением волокнистых материалов. Можно также отдельные, различно окрашенные части внешнего слоя соединять между собою с образованием рисунка и скреплять нагреванием под давлением, после чего наклеивать на подложку. Напр., смесь (в ч.) 28 сополимера винил- и винилиденхлорида, 8 трикрезилфосфата, 5 продутого льняного масла, 46 асбестового волокна, 7 $CaCO_3$ в порошке, 6 пигмента и 0,5 сиккатива или резината Co (не обязательно) нагревают до 130° в смесителе Бэнбери, перемешивают 5 мин. и в горячем состоянии каландрируют в листы, которые применяют для внешнего слоя. Для основы берут (в вес.%): 40 регенерата, 8 сырого каучука, 1 стеариновой к-ты, 1,5 ZnO, 0,7 S, 0,3 меркаптобензтиазола и 48,5 белил. Покрышки перед регенерированием измельчают так, чтобы волокнистая основа полностью распределилась среди частиц каучука при содержании волокна $\sim 30\%$. Все компоненты перемешивают и каландрируют. Для основы применяют клей (в ч.): 20 регенерата, 10 смешанного резината Ca и Zn, 50 толуола и 20 петр. эфира (т. кип. 70—90°). На внешний слой наносят клей из 3 ч. акрилонитрильного каучука и 1 ч. крезол- или фенолформальдегидной смолы. Поверхность основы покрывают слоем клея и оставляют сохнуть до испарения большей части р-рителя. Внешний слой покрывают вторым клеем и также сушат. Сушка продолжается 5 мин. при 15°. Основу нагревают до 130—150°, внешний слой — до 100° и складывают обе поверхности вместе. Ю. Васильев

48801 П. Изготовление пленок из термопластичного материала (Fabrication de pellicules en matière thermoplastique) [Imp. Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1111894, 6.03.56

Механизм для продольного вытягивания пленок из термопластичного материала (напр., полиэтилентерефталата) остоит из пары прижимных роликов, захватывающих края пленки и сообщающих ей равномерное поступательное движение, и второй пары роликов, имеющих бо́льшую скорость, чем первые, что вызывает растяжение пленки. Начальная ширина пленки, поступающей на второе устройство, не превышает ширины пленки, выходящей из первой пары роликов. На участке между роликами пленку подогревают до т-ры, не превышающей ее т-ру плавления. Ю. Васильев

48802 П. Способ и аппарат для подачи термопластичного материала. Бреннан (Method of and apparatus for feeding thermoplastic material. Brennan J. B.). Англ. пат. 735458, 24.08.55

Термопластичный материал в виде твердого стержня подается в аппарат захватывающими роликами, плавится ВЧ-токами и разбрызгивается газом (напр., CO_2). А. Петрашко

48803 П. Пистолет для нанесения пластичных и других полужидких составов на поверхность (Spray guns for use in the application of plastic and other semiliquid compositions to surfaces) [Kwikform, Ltd]. Англ. пат. 735634, 24.08.55

Пистолет имеет дополнительную камеру смешения жидкого состава с газом перед выходным соплом, в которой происходит образование аэрозоля. А. П.

48804 П. Способ получения формованных изделий низкого удельного веса с упрочненной оболочкой из термопластичного материала. Щастный (Verfahren zum Herstellen von Formkörpern von niedrigem spezifischen Gewicht und mit kompakter Hülle aus thermoplastischen Kunststoffen. Stastny Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919910, 8.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № **24**, 5670—5671 (нем.)]

Заготовку из термопластич. материала (пенополистирола, пенополивинилхлорида или пенокаучука) с уд. в. $< 0,5$, содержащего пенообразователь, покрывают с поверхности тонкодисперсным термопластич. материалом (полистиролом, поливинилхлоридом, полиакрилонитрилом, полиэтиленом, полиамидами, полиуретанами или ацетилцеллюлозой) и нагревают в закрытой форме при т-ре, превышающей т-ру размягчения пластика и т-ру разложения пенообразователя. А. Жданов

48805 П. Установка для распыления пенообразующих материалов. Бауэр (Dispositif pour asperger des substances mousseuses. Bauer Wilhelm) [Hauhinco-Saar, Bergweksmaschinen-Ges. m. b. H.]. Франц. пат. 1110789, 16.02.56

Синтетическую смолу, вспененную введением сжатого воздуха, смешивают с отвердителем в смесительной камере, причем отвердитель попадает в камеру смешения по касательной к стенке камеры; полученная смесь выходит через жиклер или иное распылительное устройство без отклонения. Ю. Васильев

48806 П. **Получение пористых пластических масс** (Procédé d'obtention de masses plastiques poreuses) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Франц. пат. 1109363, 25.01.56

Полистирол, его производные или другие гермопластичные полимеры и их смеси нагревают до начала размягчения (80—170°), размалывают в мелкие зерна (0,5—5 *мм*), обрабатывают алифатич. или циклоалифатич. углеводородами, пентаном, гексаном, циклопентаном, циклогексаном, петр. эф., имеющими т. кип. 30—80°, и нагревают до т-ры, превышающей т-ру размягчения полимера и т-ру кипения содержащегося в нем агента набухания. Напр., смешивают в смесителе при 135° 400 ч. порошкообразного сополимера, состоящего из 80% винилхлорида, 10% метилмалеата и 10% этилмалеата с 500 ч. порошкообразного полистирола. Полученную массу измельчают до размера гранул 2—5 *мм* и нагревают в автоклаве (4 часа, 75°) 500 ч. массы и 8 ч. петр. эфира с т. кип. 40—45°. Обработанный полимер вспенивается при нагревании до 80—130° в форме, образуя легкий (уд. в. 0,12), прочный, трудногорючий материал.

Ю. Васильев

48807 П. **Клей для слюды, асбеста или стекловолокна. Шварц, Кухен** (Klebmittel, insbesondere für Glimmer, Asbest, Glasfasern. Schwarz Robert, Kuchen Wilhelm) [Siemens-Schuckertwerke A.-G]. Пат. ФРГ 951159, 25.10.56

Клей состоит из р-ра в хлорированных углеводородах продуктов поликонденсации оксикарбоновых к-т (OH-группа которых находится по соседству с COOH-группой) или их сложных эфиров с тетрагалогенидами Si. Клей может содержать наполнители, напр., стеклянную или кварцевую муку или молотую слюду. Напр., смесь 52 *г* метилсалицилата, 100 *мл* $CHCl_3$ и 19 *мл* $SiCl_4$ нагревают 2 часа при 60°, после чего сначала удаляют р-ритель при нормальном давлении и затем нагревают под вакуумом при 220°; при этом продукт приобретает консистенцию высоковязкого масла, а при охлаждении застывает в твердую смолу, растворимую в хлорированных углеводородах при нагревании.

М. Альбам

48808 П. **Клеи из поливинилацетата и пластификаторов — производных гликолей. Бранднер, Хантер** (Klebmittel aus Polyvinylacetat und Weichmachern, die sich von Glykolen ableiten. Brandner John David, Hunter Robert Harry) [Atlas Powder Co.]. Пат. ФРГ 953996, 13.12.56

Клеи из поливинилацетата содержат в качестве пластификаторов простые эфиры полиэтиленгликолей и фенолов; фенольные остатки в эфирах не содержат других заместителей, кроме алкильных групп, и имеют суммарно $\leqslant 4$ атомов C в алкильных группах. Полиэтиленгликоли содержат *n* оксиэтиленовых групп, причем $n \geqslant 3$, но не превышает значения 12—1,5 A, где A число атомов C в алкильных группах. Применяют простые эфиры фенола и полиэтиленгликолей, содержащие 3—12 (лучше 4—6) оксиэтиленовых групп, или простые эфиры крезола и полиэтиленгликолей, содержащие 3—10 (лучше 4—6) оксиэтиленовых групп. Клеи представляют собой водн. эмульсии поливинилацетата и указанных пластификаторов, причем на 1 ч. поливинилацетата приходится 0,05—2 (лучше 0,2—1,5) ч. пластификатора. Клеи применяют в столярном и переплетном деле. Напр., 100 вес. ч. 55%-ного латекса поливинилацетата смешивают с 11 вес. ч. простого монофенилового эфира триэтиленгликоля и получают клей, который при нанесении на стекло слоя толщиной 0,0038 *мм* после испарения воды образует прозрачную сплошную пленку.

М. Альбам

48809 П. **Композиции из эпоксидных смол. Ранк, Роббинс** (Compositions de résines époxydes. Runk Robert H., Robbins Sydney) [Westinghouse Electric Corp.]. Франц. пат. 1110821, 17.02.56

Клей для металла содержит термореактивную эпоксидную смолу — продукт р-ции дифенола (напр., 4,4'-диоксидифенилпропана) и эпихлоргидрина. В композицию вводят 5—15 вес.% комплекса BF_3 и пиперидина в качестве отвердителя и летучий р-ритель (низший алифатич. насыщ. кетон). Клей после нанесения его на металл нагревают до 135°. Напр., 9,5 вес. ч. эпоксидной смолы смешивают с 0,5 ч. BF_3 в пиперидине. Смолу осторожно нагревают до полного растворения катализатора и склеивают стандартные стальные образцы. Прочность склейки на растяжение составляет при 20° 113 *кГ/см²*, при 100° 43 *кГ/см²*.

Ю. Васильев

См. также: раздел Химия высокомолекулярных в-в и рефераты: Общие вопросы 47155. Сырье 47680, 47711, 47722. Полимеризационные смолы 46992, 48203, 48271, 48432, 49024, 49029, 49096. Полиэфиры 48201, 48814, 48722. Фенилформальдегид смолы 46003, 48820. Меламиновые смолы 48821, 49027, 49070, 49097, 49099. Мочевиноформальдегидные смолы 49097, 49099. Кремнийорганич. полимеры 47712, 48218, 49100. Пластификаторы 47691, 47700, 47722. Стабилизаторы 47700, 47723. Ионообменные смолы 46030, 46162, 46175, 46394, 46453, 47311. Клеи 48826. Приборы 46515.

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

48810. **Применение синтетических смол в лаках и красках в 1956 г. Гото,** Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, 6, № 5, 19—24 (японск.)

Обзор. Библ. 15 назв.

48811. **Лакокрасочные добавки. 2. Указания по применению материалов. Даггетт** (Paint and lacquer additives. 2. A survey of materials in use. Daggett W. F.), Paint Manufact., 1957, 27, № 3, 107—109 (англ.)

Рассматриваются в-ва, обеспечивающие всплывание Al-пудры, препятствующие расслаиванию пигментов в покрытиях и предотвращающие оседание пигментов в красках. Наиболее полное всплывание Al-пудры в покрытии может быть достигнуто введением высококипящих алифатич. р-рителей. Добавка таких р-рителей свыше 5% к рефлексным эмалям противопоказана, так как вызывает исчезновение полихроматич. эффекта. Для предотвращения расслаивания пигментов в процессе нанесения многопигментной системы (напр., комбинированной зеленой эмали) рекомендуется введение 0,1% низковязких метилсиликонов в виде 1%-ного р-ра в углеводородах. При нанесении красок методом окунания следует вводить высоковязкие силиконы и применять перемешивание, не вызывающее пенообразования. В качестве антифлотационной добавки рекомендуется лецитин в кол-ве 1%, который может вводиться как таковой при перетире или в виде р-ра (2 ч. лецитина на 1 ч. уайт-спирита) в готовую краску. Среди смачивающих агентов для перетира предложен новый продукт — бутилфталат меди, который вводится в кол-ве 10—20% (от веса сажи). Против оседания пигментов в красках в процессе хранения рекомендуют стеараты Al и Zn, а также асбестин, слюду, тальк и бентонит, получаемые в результате обработки глины аммонийной солью алифатич. к-ты. Часть I см. РЖХим, 1958, 13062.

К. Беляева

48812. **Определение сравнительной стоимости красок. Волкенинг, Вильсон** (How to determine a 'comparable cost' for paints. Volkening V. B., Wilson J. T., Jr), Corrosion, 1957, 13, № 8, t505—t506 (англ.)

Приводятся номограммы для расчета сравнительной стоимости окраски, построенные при помощи ур-ния, в которое входит процентное содержание твердого в-ва в краске по объему; последнее рассчитывается по ур-нию, если известны процентное содержание твердого в-ва по весу, вес краски и плотность летучих компонентов. Т. Фабрикант

48813. **Пластмассы для лакокрасочных материалов. Сибутани,** Кэмикару эндзиниярингу, Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 450—462 (японск.)

48814. **Получение высокополимерных алкидов. Крафт** (High polymer alkyd technique. Kraft William M.), Paint Ind. Mag., 1957, 72, № 4, 8, 11, 15—16, 18, 20, 23—24 (англ.)

Предложен 2-ступенчатый способ получения модифицированных алкидных смол, состоящий во введении в первую фазу р-ции всего многоосновного спирта, двуосновной к-ты и части жирной к-ты высыхающего масла. После доведения кислотного числа (КЧ) до < 10 вводят остаток жирной к-ты и продолжают этерификацию до низкого КЧ. Получаемая смола сохнет быстрее обычных алкидов (напр., 15 мин. вместо 1 ч. 20 м.), что дает возможность использовать дешевое и доступное сырье (жирные к-ты соевого и таллового масел) и особенно важно для получения жирных алкидов. Кроме того, смола обладает большим мол. весом, более высокой вязкостью, более светлой окраской, повышенной щелочестойкостью, цветостойкостью (особенно при горячей сушке), обладает более высокой гибкостью, лучшей адгезией, стойкостью к моющим средствам. Водостойкость и твердость не отличаются от свойств обычных алкидов. Опыты показали, что для приготовления жирных алкидов в первую стадию этерификации следует вводить 40—80% жирной к-ты, для средних с пентаэритритом (ПЭ) 60—90%, для средних на основе триолов 40—80%, для тощих на основе триолов 60—90%. Приведены рецептуры, режим варки, свойства нескольких смол. Б. Брейтман

48815. **Силиконовые покрытия для металлических изделий. Стеблтон** (Silicone coatings for metal products. Stebleton L. F.), Mater. and Methods, 1957, 45, № 2, 112—115 (англ.)

Силиконовые покрытия (СП) обладают стойкостью к нагреву, окислителям, атмосферным воздействиям, влаге, брызгам соленой воды, к-там, щелочам, хорошо сохраняют цвет и глянец, обладают высокими электроизоляционными свойствами, легко очищаются от загрязнений, но имеют сравнительно слабую адгезию и небольшую твердость. Вследствие химич. инертности и гидрофобности СП не способствуют развитию бактерий. СП делятся на цветные эмали горячей сушки, СП, пигментированные металлами, СП спец. назначения для авиастроения и электроники. Рассмотрены свойства, составы и области применения этих типов. СП. М. Гольдберг

48816. **Влияние состава жирных кислот на свойства покрытий из алкидных и эпоксидных смол. Сакураи, Фудзивара** (Sakurai Hiroshi, Fujiwara Masao), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 946—950 (японск.)

48817. **Покрытия на основе виниловой и меламиновой смол. Фудзисава,** Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 9—11 (японск.)

48818. **Алкидная смола, модифицированная конъюгированными диеновыми жирными кислотами. Сакураи, Накаяма** (Sakurai Hiroshi, Nakayama Sadao), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1956, 5, № 4, 48—50 (японск.)

48819. **Покрытие на основе мочевинных смол. Ватанабе,** Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 7—9 (японск.)

48820. **Модифицированные фенопласты. Гавэт, Севиани** (Fenoplaste modificate. Gavăt I., Soviani P.), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 264—270 (рум.; рез. русск., нем.)

Описано получение светлых маслорастворимых смол типа альбертолей с повышенной т-рой размягчения (160—172°) путем взаимодействия канифоли и малеинового ангидрида с предварительно полученным тетраметилолдифенилолпропаном или резольными смолами (продуктами конденсации фенола, крезола или *п-трет*-бутилфенола с формальдегидом) при 150° и последующей этерификацией глицерином (при 250—260°). Такие смолы растворяются в высыхающих и полувысыхающих маслах, нагретых до 250—295°, после чего смолы делаются растворимыми в смесях ароматич. углеводородов и уайт-спирита лучше, чем обычные альбертоли. Л. Песин

48821. **Меламиновые и гуанаминовые смолы в покрытиях. Гримшоу** (Melamine and guanamine resins in surface-coatings. Grimshaw F. P.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1957, 40, № 12, 1060—1073 (англ.)

Рассмотрены методы получения и свойства меламино- и гуанаминоформальдегидных смол, а также покрытий на их основе. Даны лабор. методы получения бутилированных меламиновых (I) и гуанаминовых смол (II). II получают конденсацией CH_2O с гуанаминами общей ф-лы $N{=}C(NH_2){-}N{=}C(R){-}N{=}C(NH_2)$, где $R = H$, CH_3-, $C_6H_5CH_2-$, C_4H_8 и $C_{17}H_{35}$ (соответственно ацето-, бензо-, фенилацето-, адипо-, ди- и стеарилгуанамины). Так, напр., 1 моль бензогуанамина (III) конденсируют с 3 молями CH_2O при 70—80° и pH 8,3 до полного растворения III. Смесь этерифицируют 9 молями *н*-бутилового спирта в присутствии следов HCl. Полученная смола отверждается при 180° за 75 мин. Исследовано влияние мол. соотношения между CH_2O, III и триазином (меламином и гуанамином), времени конденсации, степени бутилирования, кол-ва и характера модифицирующей алкидной смолы на время желатинизации смол и свойства отвержденных покрытий. Изучалось также влияние заместителя в триазиновом кольце на свойства II. Приведены сравнительные данные свойств I и II. Отмечена меньшая скорость отверждения II по сравнению с I. Основным преимуществом II в композициях с алкидными смолами является повышенная стойкость к действию щелочей. М. Баркова

48822. **Натуральный каучук в защитных покрытиях. Хек** (Natural rubber in protective coatings. Heck Adolph), Paint and Varnish Prod., 1957, 47, № 9, 54—55 (англ.)

Краткие сведения о хим. составе натурального каучука (I) и о значении I для защитных покрытий. Практич. значение для лаков и красок приобрели три вида продуктов, получающихся при обработке I,— циклокаучук, хлорированный каучук и гидрохлорированный каучук. Б. Дуброва

48823. **Экспериментальные работы по получению органического лака, стойкого к бесцветной дымящей азотной кислоте. Грапп** (Experiments made to develop an organic lacquer resistant ot white fuming nitric acid. Grupp George W.), Organ. Finish., 1957, 18, № 7, 12, 16 (англ.)

Проведены исследовательские работы с целью испытания существующих покрытий на стойкость

в бесцветной дымящей HNO_3 (I) и разработки новых покрытий для металлич. авиадеталей, подвергающихся действию I при т-рах до —54°. Удалось получить герметик, представляющий собой смесь (1:1) тонкоизмельченной смолы типа X-200 (продукт сополимеризации трифторхлорэтилена с винилиденфторидом) и жидкого политрифторхлорэтилена KEL-F-10, прогретую при 150° в течение 10—20 мин. Герметик — липкая масса, стойкая к I. Приведены также 2 рецептуры лаков на основе смолы X-200, стойких к действию и проникновению I. Покрытия на основе политетрафторэтиленовой смолы химически стойки к I, но непригодны вследствие значительной пористости.
В. Мискинянц

48824. **Применение органических полиизоцианатов в покрытиях. Хамптон, Херд** (Organic polyisocyanates. Their use in the surface-coatings industry. Hampton H. A., Hurd R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, **39**, № 8, 609—618, Discus.; 618—622 (англ.)
Обзор. Библ. 12 назв. М. С.

48825. **Смолы на основе эпихлоргидрина (производство, свойства, применение). Саррю** (Les résines d'épichlorhydrine. Fabrication, propriétés, usages. Sarrut F.), Peintures, pigments, vernis, 1956, **32**, № 11, 964—973 (франц.)
Приведены известные данные о химизме образования эпоксидных смол, перечень отвердителей (аминов и полиаминов), сведения об основных способах получения лакокрасочных покрытий на основе этих смол и их основные свойства. Библ. 34 назв. Н. Аграненко

48826. **Полиамидные смолы для клеев и лаков по бумаге. Пирман, Линг, Митчелл** (Polyamide resins for paper coatings and adhesives. Peerman Dwight, Ling Rose, Mitchell William S.), Paper Box and Bag Maker, 1957, July, 38, 40—42 (англ.)
Описаны физ.-хим. свойства полиамидной смолы «Versamid» — продукта взаимодействия полимеризованных к-т льняного масла и полифункционального амина. Смола имеет более низкую, чем у найлона, т-ру плавления (50—180°) и может применяться в качестве клеев, лаков и в произ-ве слоистых пластиков как в чистом виде, так и в смесях с эпоксидными, фенолформальдегидными смолами, восками, производными канифоли и др. Приведены составы различных смесей.
М. Баркова

48827. **Изоляционные лаки. Ямано, Юмото, Дзинбо**, Тосиба рэбю, Toshiba Rev., 1956, **11**, № 5, 615—628 (японск.; рез. англ.)
Описаны общие свойства изоляционных лаков, их применение, а также новые виды этих покрытий.
М. С.

48828. **Японский лак и лак из масла кажу. Танака**, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 1, 19—21 (японск.)

48829. **Дисперсии политетрафторэтилена для покрытий по металлу. Эллиотт** (Polytetrafluoroethylene dispersions for metal finishing. Elliott E. M.), Trans. Inst. Metal Finish., 1955—1956, **33**, 355—365. Discuss., 366—369 (англ.)
Дисперсии политетрафторэтилена (I) содержат до 40—60% твердого в-ва в виде коллоидальных отрицательно заряженных частиц, диам. 0,05—0,5 μ. Для стабилизации и повышения смачивающих свойств в дисперсию добавляются незначительные кол-ва поверхностноактивных в-в — диспергирующих агентов в кол-ве 1—12% к весу полимера. Диспергирующие в-ва способствуют равномерному распределению дисперсии на поверхности металла, стекла и керамики. Общий метод покрытия дисперсией I состоит в нанесении ее на поверхность, удалении влаги сушкой и затем спекании при 400°. Покрытие может наноситься на любую поверхность, выдерживающую эту т-ру. Поверхность перед покрытием должна быть очищена до зеркального блеска, но предварительно необходимо произвести прогрев поверхности до 420—430°. Непосредственно перед нанесением дисперсии поверхность должна быть обезжирена CCl_4 или спиртом. Дисперсия наносится различными методами: на мелкие детали кистью, на пластины и полосы погружением их. Наиболее эффективным является метод распыления, при котором применяются аппараты обычного типа. Покрытие после нанесения выдерживается на воздухе 10 мин., а затем сушится в печи при 90°, после чего сразу же переносится в печь, нагретую до 400°, где спекается и затем постепенно охлаждается до комнатной т-ры. После нанесения прозрачного покрытия сушка и спекание производятся таким же образом. После спекания последнего слоя изделие быстро охлаждается в воде. Пленка, полученная при быстром охлаждении, обладает большей прочностью и прозрачностью, чем при медленном охлаждении. Быстрое охлаждение не может производиться при нанесении дисперсии на материал, разрушающийся от резких смен т-р, напр. стекло, керамика, медные сплавы; на последних хорошая пленка получается при спекании при 360° в течение 30—60 мин. Пленки, однако, не дают полной защиты от агрессивных сред, как это можно было ожидать от I, который отличается своей хим. инертностью. Известно, напр., что пленки I, нанесенные из дисперсии, не защищают от горячей HNO_3 и HCl к-т, особенно в паровой фазе. Хорошие результаты были получены при защите против NaOH и других хим. в-в. Т. Фабрикант

48830. **Титановые белила в Чехословакии. Србек** (Význam titanové běloby ve světovém a našem národním hospodářství. Srbek Josef), Chem. průmysl, 1957, **7**, № 7, 353—355 (чешск.)
Приведены статистич. данные, расходные коэф. титансодержащего сырья на 1 *т* TiO_2. М. С.

48831. **Дополнение к статье: Родер «Цинковая пыль в качестве защитного пигмента». Вертер, Закс** (Zuschrift zum Aufsatz «Zinkstaub als Schutzpigment» von O. Roder. Werther, Sachs), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 4, 160—161 (нем.)
Для предотвращения оседания цинковой пыли в красках производят добавки органофильных бентонитов («бентоне») в кол-ве 1—2% от веса краски. В качестве связующих применяют полистирол, хлоркаучук, стиролизованные алкидали и полибутилтитанат. В красках с добавками бентонитов осадок легко взмучивается после 1 года хранения. Добавки бентонитов уменьшают газовыделение. См. РЖХим, 1956, 79662.
Н. Аграненко

48832. **Новая модифицированная сажа для печатных красок. Королев А. Я., Малова Т. Н., Романова В. И.**, Полигр. произ-во, 1957, № 7, 25—27
Дано описание способа получения модифицированной сажи для изготовления высокоинтенсивных печатных красок. Обычную гранулированную газовую канальную сажу окисляют в водной среде при ~20° с добавлением катализаторов. В результате окислительной обработки происходит значительное изменение свойств сажи и повышение ее полярности, что способствует улучшению смачиваемости сажи связующим, снижению маслоемкости, облегчению процесса диспергирования и повышению текучести красок.
Б. Дуброва

48833. **Краски и эмали. Мурасава**, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 1, 12—18 (японск.)

48834. **Краски для дерева и бетона. Лон** (Verf op hout en op beton. Loon J. van), Bedrijf en techn., 1957, **12**, № 289, 690—691 (гол.)

31 Заказ 626

48835. **Противомикробные покрытия поверхности.** Лудке (Anti-microbial surface coatings. Ludke H. T.), Prefabric. and New Build. Techn., 1957, 4, № 47, 513—515 (англ.)

Известно, что на поверхности стен могут развиваться грибки и бактерии (Б), в том числе и болезнетворные. Применение гладких блестящих, а также так называемых антиконденсационных красок иногда способствует развитию микроорганизмов. Краска на основе поливинилацетатной эмульсии имеет много преимуществ. Она совершенно безвредна для людей и полностью подавляет развитие грибков и плесени, обладает широким антибактериальным спектром, хотя ей, по-видимому, присущи не бактерицидные, а только бактеростатич. свойства. Эта краска не убивает Б, а только препятствует их росту. Б попадают со стен в организм человека всегда вместе с какими-то следами в-ва покрытия, и этого достаточно, как показал опыт, чтобы Б не развивались и не были опасными. Краска эта обладает хорошей кроющей способностью, удобна в применении, быстро сохнет, проницаема для паров воды и щелочестойка и ее антимикробная активность не уменьшается со временем. Покрытие может быть получено любого цвета и тона.

Ю. Аронсон

48836. **Высокопигментированные цинковой пылью краски в малярной технике.** Ульбрих (Hochpigmentierbe Zinkstaubfarben in der Anstrichtechnik. Ulbrich K.), Farbe und Lack, 1957, 63, № 9, 435—443 (нем.)

Указано, что практич. значение антикоррозионных красок, высокопигментированных цинковой пылью, а также обычных красок с цинковой пылью еще не определилось. Механич. свойства подобных пленок находятся в тесной связи с антикоррозионными — чем выше содержание пигмента, тем лучше антикоррозионные свойства, но хуже механич. и наоборот. Поэтому область применения подобных красок сужается. Примеси других металлов в цинковой пыли снижают антикоррозионные свойства.

Г. Цейтлин

48837. **Процессы высыхания растительных масел, не содержащих конъюгированных двойных связей.** Такэсита, Танака (Takeshita Toshio, Tanaka Takehide), Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists' Soc., 1957, 6, № 3, 139—147 (японск.)

48838. **Несколько экспериментов с новыми сиккативами.** Огава, Танака, Цукэн гэппо, Monthly J. Electr. Commun. Lab., 1956, 9, № 1, 11—19 (японск.)

48839. **Шпаклевка для пола морских судов.** Шварц (Fußbodenbelag im Spachtelverfahren für Seefahrzeuge. Schwarz W.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 7, 256—257 (нем.)

Оптимальной оказалась шпаклевочная масса следующего состава: 50%-ная дисперсия поливинилацетата, содержащая 20—25% пластификатора (смесь трикрезилфосфата и хлордекалина 1 : 1) и 160% золы (с величиной частиц 0,25 *мм*) по отношению к весу смолы в дисперсии.

Г. Цейтлин

48840. **Защитные атмосфероустойчивые покрытия. Требования к подготовке поверхности и применению покрытий, характеристика физических свойств и стойкости** — (Protective coatings for atmospheric use: their surface preparation and application requirements, physical characteristics and resistances.—), Corrosion, 1957, 13, № 3, 85—93 (англ.)

Для атмосферостойких покрытий применяются масляные краски, эфиры канифоли, алкидные смолы, 100%-ные фенольные смолы. Из них наиболее устойчивыми являются последние. Алкидные и фенольные смолы, модифицированные канифолью, обладают меньшей стойкостью и применяются для дешевых красок. Добавка стирола улучшает свойства покрытия. Хорошие показатели по цветостойкости и водостойкости дают краски на основе эпоксидных смол; они также стойки к к-там и щелочам. Для атмосфероустойчивых покрытий применяют также хлорированный каучук, к которому добавляют пластификаторы для придания эластичности и стабилизатор для увеличения стойкости к УФ-лучам. Для улучшения адгезионных свойств рекомендуется добавлять малеиновую к-ту или производить покрытие по винилбутиральному праймеру. В жестких коррозионных условиях применяются различные типы покрытий из каменноугольной смолы без наполнителей или с силикатным наполнителем, а также в виде эмульсий и суспензий. Асфальтовые покрытия могут применяться также в виле масляных лаков или эмалей в горячем состоянии.

Т. Фабрикант

48841. **Растворители и разбавители.** Хольмсен (Tynnere og løsningsmidler. Holmsen H. W.), Farg. og kjemikal., 1957, 6, № 11, 435—436, 439—440; № 12, 483—484, 487 (норв.)

48842. **Применение лакокрасочных покрытий в вагоностроении (обзор).** Дрекслер (Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Lackierung im Waggonbau. Drexler Jos.), Industrie-Lackier-Betrieb, 1958, 26, № 1, 3—6, 7—8 (нем.)

48843. **Защитные покрытия для силосных башен.** Тейле (Schutzanstriche für Siloanlagen. Theile Klaus), Chem. Rundschau, 1957, 10, № 5, 112—113 (нем.)

Изложены основные требования к покрытиям для защиты силосных башен. Составы для покрытий не указаны.

К. Беляева

48844. **Новые данные о покрытиях.** Беррелл (A survey of novelty finishes. Burrell Harry), Organ. Finish., 1955, 16, № 12, 15—20 (англ.)

Рассмотрены новые виды декоративных покрытий — под гальку, вуалевые, набрызгиванием, чеканенные (молотковые) двух- и однослойные, металлич. полихромные. Указаны материалы для изготовления покрытий, методы нанесения и получения рисунка, свойства и области применения. Часть I см. РЖХим, 1957, 55998.

М. Гольдберг

48845. **О лаковых покрытиях горячей сушки.** Кодзима, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, 11, № 1, 39—40 (японск.)

48846. **Шероховатость поверхности стали и эффективность антикоррозионных лакокрасочных покрытий.** Сугано, Киндзоку, Metals, 1957, 27, № 9, 682—686 (японск.)

48847. **Предварительная обработка металлических поверхностей перед лакировкой.** Кольхазе (Vorbehandlung von Metalloberflächen für eine nachfolgende Lackierung. Kohlhase H.), Feingerätetchnik, 1957, 6, № 8, 371—375 (нем.)

Указывается, что для обеспечения хорошей адгезии лаковых покрытий к металлич. поверхности существенное значение имеет, наряду с тщательной ее очисткой, нанесение электролитич. оксидных пленок на Al и его сплавы и фосфатных — на сталь. Приведены микрошлифы образцов Al-Cu-Mg-сплавов после опескоструивания, шлифовки и оксидирования, а также образцов стали с указанием глубины шероховатостей поверхности для каждого вида обработки. Коррозионные испытания образцов с различной степенью шероховатости, покрытых лаковой пленкой, показали, что наилучшая сцепляемость и защита от коррозии достигается в тех случаях, когда глубина шероховатости равна $1/3$ толщины лаковой пленки. Перечислены различные органич. р-рители и неорганич. препараты, применяемые в пром-сти для обезжиривания цветных и черных металлов перед лакировкой.

Я. Матис

48848. **Контроль цвета красок. Иида** (Iida Tsuneo), Мокудзай когё, Wood Ind., 1955, **10**, № 9, 10—11 (японск.)

48849. **Применение распределительной хроматографии для определения и контроля растворителей в типографских красках. Бассемер, Растерхолз** (The application of vapor-liquid partition chromatography to the analysis and control of printing ink volatiles. Bassemir Robert W., Rusterholz William E.), Amer. Ink Maker, 1957, **35**, № 11, 44—47, 79 (англ.)

Описана методика и аппаратура для паро-жидкостной хроматографии (X) на колонках с огнеупорным кирпичом (измельчение 30—60 меш) и трикрезилфосфатом или силиконовым маслом в качестве неподвижной фазы. Анализируемая смесь испаряется в токе He, а определение конц-ии газового потока производится путем измерения теплопроводности. Описано применение метода X для идентификации и колич. анализа летучей части типографских красок и определения степени чистоты р-рителей, применяющихся для приготовления красок. С помощью X идентифицированы в различных красках для глубокой печати толуол, этилацетат, ацетон, пропилен-, диэтилен- и дипропиленгликоли, метиловый, этиловый, *н*-пропиловый и изопропиловый спирты. М. Баркова

48850. **Сравнительная скорость испарения лакокрасочных растворителей. II.** (Comparative evaporation rates of paint solvents. II.—), Offic. Digest, 1956, **28**, 382, 1060—1077 (англ.)

Тщательно отмеренное кол-во р-рителя (P) выпускают из шприца с равномерной скоростью за 15 ± 2 сек. на кружок из фильтровальной бумаги, подвешенный к калиброванной стальной пружине. P распределяют как можно равномернее внутри очерченного карандашом круга диам. 64 *мм*. Над диском пропускают воздух с т-рой 25 ± 0,3° и 0—5% относительной влажности с определенной скоростью. Через определенные промежутки времени регистрируют положения фильтровальной бумаги по мере того, как р-ритель испаряется и кружок возвращается в исходное положение. Весовое кол-во испарившегося P при каждом отсчете вычисляют из полученного показания и показания в начальный момент (когда кол-во испарившегося P было равно нулю) объема и плотности взятого P и константы пружины. Приведены графики и таблицы летучести различных P, подтверждающие точность и воспроизводимость метода. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 39395. М. Гольдберг

48851. **Определение эфиров целлюлозы в лакокрасочных материалах колориметрическим методом.** Суонн (Determination of cellulose resins in coatings by colorimetric cellulose analysis. Swann M. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 10, 1505—1506 (англ.)

Простые и сложные эфиры целлюлозы (кроме нитроцеллюлозы) можно определять колориметрически, в присутствии различных смол и пластификаторов, используя цветную р-цию этих эфиров с антроном (9,10-дигидро-9-оксоантрацен). М. С.

48852. **Прямое колориметрическое определение нитроцеллюлозы в лаках. Суонн** (Direct colorimetric determination of nitrocellulose in lacquers. Swann M. H.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 10, 1504—1505 (англ.)

В качестве простого и быстрого метода прямого определения нитроцеллюлозы в лаках используется р-ция нитроцеллюлозы со щелочью, в присутствии ацетона, при которой появляется желтое окрашивание. М. С.

48853. **Последние достижения в анализах масел и жиров, в частности в области микрометодов. Уолли** (Recent advances in methods of analysis of oils and fats with special reference to microanalytical procedures. Whalley C.), Paint Technol., 1956, **20**, № 222, 85—90 (англ.)

Кратко описаны: 1) методы определения содержания в маслах и жирах воды по выделению ацетилена или водорода, а также путем титрования способом Карла Фишера, путем измерения кол-ва йода, реагирующего в присутствии воды с участием в р-ции пиридина и метанола; 2) применение ионообменных смол для определения органич. к-т, альдегидов, кетонов, глицерина, для анализа эмульсий и выделения металлов из масел, приготовления стандартных аналитич. р-ров; 3) применение при анализе жиров хроматографии и радиохимии. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 62302. М. Гольдберг

48854. **Спектрофотометрическая оценка лаковых покрытий. Чанетти, Россини** (Valutazione spettrofotometrica del potere coprente delle vernici. Cianetti Elvio, Rossini Alberto), Rassegna chim., 1957, **9**, № 2, 14—16 (итал.)

Для исследования лаковых покрытий предложено определять диффузное отражение при помощи спектрофотометра. В качестве стандартов применяют карбонат Mg, отражение которого равно 0,98, а также пластинки из дуралюминия и Fe. Лаки белого, зеленого, красного и алюминиево-белого цвета исследуют при 900 *мμ*, желтого — при 825 *мμ*, а синего цвета — при 850 *мμ*. В работе приведены также исследования зависимости отражения от кол-ва лака (в *г*), нанесенного на 1 $м^2$ поверхности. Н. Туркевич

48855. **Влияние химического состава стали на окраску. Беккер** (Der Einfluß des Stahls auf die Anstriche. Becker Gerhard), Handelsblatt, 1957, **12**, № 125, Techn. Linie, **10**, № 19, 12 (нем.)

Приведены результаты 22-летних испытаний в условиях промышленной атмосферы образцов 19 видов сталей, содержащих различные кол-ва C, Si, Mn, Cu, Mo, Ni, V. Испытывались образцы с 9 различными покрытиями. Установлено, что на стойкость окраски заметное влияние оказывает хим. состав стали, главным образом содержание в ней Cu и Si. Установлено также, что наиболее стойкими являются стали, содержащие (в %): Cu 0,38—1,01, Si 0,50—0,66 и Mo 0,10—0,38. Испытания показали, что хорошей стойкостью обладают покрытия, в которых в качестве грунта применяется Pb_3O_4, а в качестве верхнего слоя цинкграу. Покрытия, полученные методом напыления, показали себя более стойкими, чем покрытия, нанесенные кистью. М. Кристаль

48856. **Измерение цвета спектрофотометром Дженерал Электрик. Морс** (Color measurement with the General Electric spectrophotomer. Morse Mark P.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 383, 1278—1285 (англ.)

Спектрофотометром измеряют отражательную способность образца в сравнении с выбранным стандартом, как функцию длины волны падающего света. Полученные спектрофотометрич. кривые определяют цвет образца для определенных условий освещения. В качестве стандарта пользуются MgO или $MgCO_3$ или белым витролитовым стеклом. М. Гольдберг

48857. **Электрический потенциал поверхности металла и прочность прилипания лакокрасочного покрытия. Хаттори,** Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan., 1957, **8**, № 5, 168—174 (японск.) Обзор. Библ. 47 назв.

48858. **Смеси и их приготовление. Эдуардс** (Mixtures and mixing. Edwards G. W.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1957, **40**, № 3, 200—211. Discuss., 211 (англ.)

Подробно рассмотрены известные типы оборудования для переработки красочных паст различной консистенции, включая смешивание, перетир и колеро-

вание. Отмечается, что применение в пром-сти микронайзеров приводит к получению пигментов, на поверхности которых адсорбированы большие кол-ва воздуха и влаги, что значительно затрудняет смачивание их обычными связующими. Для устранения этого дефекта вводится дополнительная операция по нанесению на диспергированные пигменты оболочек из смачивающих агентов. К. Беляева

48859. Рационализация в лакокрасочной промышленности путем установки современных машин для измельчения. Кауфман (Rationalisierung in der Farben- und Lackindustrie durch den Einsatz neuartiger Zerkleinerungsmaschinen. Kaufmann Werner), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 5, 100—102 (нем.)

Отмечается, что при установке струйной мельницы с диаметром размольного барабана 200 *мм* можно повысить производительность труда на 60—70%, снять в 2,5 раза больше продукции без увеличения площадей и сократить расход энергии. Производительность указанной мельницы (в *кг/час*) составляет для желтого крона 105 (измельчение с 40—150 μ до 1—10 μ), для милори 160 (измельчение со 160 μ до 1—5 μ), для TiO_2 150 (измельчение с 1—18 μ до 1—5 μ). Еще лучшие результаты дает комбинация двух мельниц — струйной и быстроходной карборундовой (3000 об/мин.). К. Беляева

48860. Растирание красок в высокопроизводительных мельницах с каменными жерновами. Кауфман (Das Anreiben von Anstrichmitteln mit Hochleistungssteinmühlen. Kaufmann Werner), Farbe und Lack, 1957, **63**, № 8, 395—399 (нем.)

Эти мельницы можно применять не только для измельчения, но с таким же успехом для смешения, эмульгирования, диспергирования и гомогенизации. Описаны наиболее благоприятные режимы помола и дана сравнительная характеристика, шаровой и 3-валковой мельниц. Г. Цейтлин

48861. Печатные сеточные шаблоны. Крапп (Die Siebdruckschablone. Krapp Ernst), Industrie — Lackier — Betrieb, 1956, **24**, № 7, 171—172 (нем.)

Описаны методы изготовления сеточных шаблонов для размножения отпечатков. К. Беляева

48862 С. Минеральные пигменты. Кроны свинцовые (Anorganische Pigmente. Bleichromate). Стандарт ГДР 3337, 1957 (нем.)

48863 П. Метод покрытия консервных банок для пищевых продуктов. Эдгар, Спаннут (Method of treating containers for food. Edgar Albert C., Spannuth Hiram T.) [Wilson and Co., Inc.]. Пат. США 2735354, 21.02.56

Для предотвращения прилипания консервированных пищевых продуктов (мяса и др.) к внутренней поверхности консервных банок в процессе варки этих продуктов, на внутреннюю поверхность банки предварительно наносят воскообразное покрытие из синтетич. материала (I) с т-рой пл. >68°, предпочтительно > 100°. I представляет собой азотсодержащую композицию с алкиленовой связью, состоящую в основном из амида или имидинового производного высших жирных к-т (10—26 атомов C в ацильной группе) или продуктов их конденсации с низкомолекулярным альдегидом, напр. формальдегидом. Применяемые амиды содержат не менее одной N-ацильной группы =N—CO— с не менее чем 10 атомами C в ацильном радикале. Применяемые циклоимидиновые соединения содержат группу $(R)C{=}N{-}(C{=})_n{-}N{-}$ где *n* — целое число > 1 и R — алкильный радикал не менее, чем с 9 атомами C. **Пример**: нагревают 100 *г* стеарамида и 28 ч. 36%-ного формальдегида в течение 1 часа при 120°; после чего повышают т-ру до 165°, выдерживают при этой т-ре 5 час. и затем охлаждают. Полученный продукт конденсации имеет т. пл. 130°. Его измельчают в порошок с диаметром частиц ~3 μ и готовят 25%-ную суспензию порошка в лигроине. Суспензию наносят желатиновыми валиками на белую жесть и сушат при 149°, расплавляя порошок и удаляя лигроин. Изготовленные из жести банки промывают, стерилизуют смесью горячей воды и пара, после чего заполняют мясопродуктом, герметизируют крышкой из жести, покрытой аналогичным образом, и производят варку продукта в течение 75 мин. при 110°. При открывании банок мясопродукт легко извлекается из них, не прилипая к стенкам. Порошок продукта конденсации можно вводить также в обычный консервный лак, приготовляя 7,5%-ную суспензию, которую затем с помощью валика наносят на белую или фосфатированную жесть или алюминий, сушат 10 мин. при 149°, после чего готовят банки. Можно также напылять порошок на белую жесть, расплавляя его перед изготовлением банок. М. Гольдберг

48864 П. Гибкий полуэлектропроводный адгезионный лак и его применение. Никола (Vernis semi-conducteur souple et adhérent et ses applications. Nicolas Henry) [Cie. Générale d'Électricité]. Франц. пат. 1123348, 20.09.56

Лак, способный быстро высыхать и образовывать после испарения р-рителя сухую полуэлектропроводную, гибкую пленку, обладающую адгезией и не размягчающуюся до т-ры 150°, получают путем растворения в метилэтилкетоне 15—20% винилового сополимера, пластифицируемого 1,5—3,5% трикрезилфосфата. После получения гомог. массы прибавляют 6—10% полуэлектропроводной ацетиленовой сажи и состав размешивают до такого же однородного состояния; конечная вязкость должна быть 50—200 *спуаз* при 20°. Для окончательного приготовления лака его пропускают через краскотерку или гомогенизатор конич. типа. Лак можно наносить кистью, распылением и другими способами. Применяют его для электротехнич. целей — для электростатич. экрана, электропроводников, состоящих из листочков или лент из каучука, бумаги, синтетич. в-в или ткани, покрываемых лаковой пленкой, которая придает им полуэлектропроводные свойства. Б. Шемякин

48865 П. Покрытия, содержащие каменноугольный пек и эпоксидную смолу. Уиттьер, Лон (Coating compositions containing coal tar pitch and an epoxy ether resin. Whittier Fred, Lawn Raymond J.) [Pittsburgh Coke & Chemical Co.]. Пат. США 2765288, 2.10.56

Патентуются антикоррозионные покрытия, наносимые в холодном состоянии на сталь, бетон и др., сравнительно быстро затвердевающие и образующие плотную, упругую пленку. В состав для покрытия входит каменноугольный пек (I) (нерастворимый в щелочах, этаноле и изопропаноле), эпоксидная смола (II) (содержащая > 1 эпоксидной группы в молекуле), отверждающий агент (III) для II (амин, содержащий несколько аминогрупп). Соотношение II и I (по весу) составляет 15—80 : 85—20 (15—50 : 85—50). В качестве II могут быть взяты глицидные полиэфиры 2-атомного фенола [напр., *бис*-(4-оксифенил)-2,2-пропана] с эпоксидным числом ⩾ 0,20 и т. пл. ⩽ 80°. В состав для покрытия могут входить также наполнители и р-ритель (ароматич. углеводород). Кол-во III берут из расчета 0,05—0,25 вес. ч. на 1 ч. II; р-ритель берут в кол-ве, обеспечивающем нужную консистенцию смеси. **Пример 1.** В однородную смесь, содержащую (в вес. ч.) II, полученную из *бис*-фенола А и эпихлоргидрина (т. пл. 9°, эпоксидное число 0,50) 90, тяжелую

сольвент-нафту 57, I 94, тальк 47, непосредственно перед нанесением покрытия вводят 12 диэтилентриамина. Покрытие наносят кистью на швы стального трубопровода при 20—30°. В течение ⩽ 24 час. образуется плотная эластичная пленка. Пример 2 (в вес. ч.). 85 II, полученной из *бис*-фенола А и эпихлоргидрина (т. пл. 30°, эпоксидное число 0,35), растворяют в 15 сольвент-нафты. Непосредственно перед нанесением покрытия этот р-р тщательно перемешивают с 207 смеси, содержащей I, сольвент-нафту и слюду (в соотношении 2 : 1 : 1) и 12 диэтилентриамина.

В. Мискинянц

48866 П. **Пигмент для красок, находящих применение в особенности для покраски товарных вагонов.** Плахецкий (Barwidło do farb znajdujących zastosowanie zwłaszcza do malowania wagonów towarowych. Plachecki Jan) [Instytut Naukowo-Badawczy Kolejnictwa]. Польск. пат. 38258, 20.10.55

Пигмент содержит 20—70% жженой или нежженой охры, 25—70% красного синтетич. или природного железоокисного пигмента, 5—20% тяжелого шпата и в-ва, обладающие антикоррозионными свойствами. Краска может содержать добавку 10—20% цинковой пыли или 20—25% цинковой окшары или 10—15% хромата цинка.

И. Фодиман

48867 П. **Получение модифицированных маслом стиролалкидных смол с применением в качестве катализатора гидроперекиси пинана.** Керш (Process for the preparation of styrenated oil-modified alkyl resins using pinane hydroperoxide as catalyst. Kirsch Albert) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2743249, 24.01.56

Синтетическую смолу получают р-цией при 130—215° стирола (замещ. в ядре стирола или Cl-стирола) и ненасыщ. модифицированной маслом (высыхающим или полувысыхающим, напр., соевым, льняным, хлопковым) алкидной смолы. Последнюю обрабатывают при 130—215° стиролов в среде углеводородного р-рителя с т. кип. > 110° и бутанольным числом 24—100, в присутствии 0,05—5 вес.% гидроперекиси пинана. Для получения алкидной смолы применяют поликарбоновые к-ты, содержащие ⩾ 90 вес.% насыщ. к-т. В р-цию вступает 90—100% стирола. В полученный р-р смолы можно вводить > 50 *мл* уайт-спирита на 10 *г* р-ра. В реактор вводят (в ч.) 148 фталевого ангидрида, 73 очищ. к-т соевого масла, 38 соевого масла, 120 очищ. касторового масла и 96 95%-ного глицерина. Смесь нагревают в течение 2 час. до 286°, удаляя образующуюся воду продувкой N_2, охлаждают до 245° и выдерживают при этой т-ре 4 часа. 50%-ный р-р смолы в уайт-спирите имеет кислотное число 8,5 и вязкость по Гарднер — Холдту X-У. 55 полученной смолы смешивают с 60,5 ксилола, нагревают до 143° и добавляют 2,08 гидроперекиси пинана, растворенной в 45 метилстирола, в течение 1 часа при т-ре кипения. Далее продолжают нагревание в тех же условиях около 6 час. Полученный р-р содержит 59,6% твердой смолы и имеет вязкость по Гарднер — Холдту X-У. Конверсия стирола составляет 93,7%.

Ю. Васильев

48868 П. **Материал для грунтовки строительных частей.** Фрик (Grundstoffe für Bauten, insbesondere für Überzugs- und Dichtungsmittel. Frick O. F. V.). Пат. ФРГ 927044, 28.04.55

Для покрытия и шпаклевки различных строительных сооружений применяют устойчивые к воде и атмосфере мылоподобные соединения металлов (СМ), получаемые действием окислов, гидроокисей или солей металлов, гидроокиси которых носят амфотерный характер, напр. Al, Zn, Fe, Mn, Cr, Sn и Pb, на сульфатный талловый пек или смесей СМ с одной или несколькими жирными и (или) смоляными к-тами. Покрытия не становятся скользкими при смачивании их поверхности. Пример. 1) 8 *кг* Al-мыла из таллового пека, 2 *кг* неомыленного пека, 0,5 *кг* канифоли, 20 *кг* асбестового волокна, 15 *кг* минер. порошка, который может содержать 1 ч. минер. краски, перемешивают при повышенной т-ре, вальцуют и нарезают в плиты. 2) Для изготовления плавкой шпаклевки 10 *кг* Zn-мыла таллового пека сплавляют с 40 *кг* размолотого известняка.

Ю. Вендельштейн

48869 П. **Сиккативы** (Trockenstoffe) [Gebr. Borchers A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 957153, 31.01.57

Растворы сиккативов, состоящие только из нафтенатов металлов, имеют различные недостатки, напр., они могут вызывать помутнение связующих. При добавлении нафтенатов металлов к олифе окраска ее слегка темнеет. Предлагается применять сиккативы для высыхающих или полувысыхающих масел, для лаков и красок, состоящие из смесей солей тяжелых или щел.-зем. металлов α-этилгексановой к-ты с обычными сиккативами на основе нафтенатов, резинатов и олеатов. Новые сиккативы имеют не только большое содержание металла, но по прозрачности превосходят нафтенаты и другие металлич. мыла, при добавлении к которым улучшают их растворимость и сиккативирующие свойства. Патентуемые сиккативы легко растворяются в р-рителях и маслах, не изменяя их окраску, их р-ры однородны и жидкотекучи как при высоких, так и при низких т-рах.

Б. Шемякин

48870 П. **Метод окраски моечных машин, моечных аппаратов и других предметов с целью защиты от коррозии.** Пипер (Verfahren zur Herstellung Korrosionsgeschützter Oberflächen für haftfeste Lackierungen von Waschmaschinen, Waschgeräten und Gegenständen aller Art. Pieper Helmuth) [Fa. Robert Thomas]. Пат. ФРГ 953131, 29.11.56

Предлагается метод нанесения (до окраски) на поверхность деталей моечных машин, моечных аппаратов и других изделий антикоррозионного слоя грунтовочной эмали с последующим обжигом ее.

Ф. Сломянская

48871 П. **Водозащитные лакокрасочные покрытия для каменных кладок.** Хормач (Moisture-proofing of porous masonry. Hormats Abraham I.) [Sta-Dri Inc.]. Пат. США 2757159, 31.07.56

Патентуется состав и способ получения водонепроницаемого покрытия, предназначенного для защиты каменных и кирпичных кладок от действия влаги. Покрытия получают на основе водостойкого цемента, состоящего (в *г*) из 80 портланд-цемента, 13,5 гашеной извести, 3 TiO_2, 3 $CaCl_2$ и 0,5 силикона общей ф-лы $(R_mSiO_n)_x$, где R — алкил или арил, $m = 0{,}5—2$, $n = 1—1{,}75$ и $x > 1$. Силикон применяют в виде 90%-ного р-ра в ароматич. углеводородах.

М. Баркова

48872 П. **Дисперсии полимеров, сшиваемых ионами, и методы их получения.** Браун, Кайн (Emulsions of ionically cross-linked resins and methods for making them. Brown George L., Kine Benjamin B.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2754280, 10.07.56

Описаны методы получения водн. дисперсий смол (I), рекомендуемых для покрытий по коже, бумаге, дереву, металлу и др. I состоит из карбоксилсодержащего сополимера (II), неионогенного эмульгатора (III) и диссоциирующегося в воде соединения поливалентного металла (IV). Для получения II применяют ненасыщ. к-ты (акриловую, метакриловую и итаконовую) и алкилакрилаты или алкилметакрилаты, содержащие в алкильной группе 1—8 атомов С. Предпочтительны сополимеры, содержащие 0,5—12 мол.% к-ты. В качестве II применяют алкилфеноксиполиэтоксиэтанолы с 7—18 атомами С в алкильном остатке и 6—60 и более оксиэтиленовыми группами; в качестве III применяют уксуснокислые соли поливалентных ме-

таллов, окислы и гидроокиси Ba, Ca, Mg, Sr и гидроокиси Al, Pb и Zr. Пример (соотношение в *г*). 71,25 этилакрилата и 3,75 акриловой к-ты сополимеризуют в 217 воды, содержащей 6,43 *трет*-октилфеноксиполиэтоксиэтанола (в виде 70%-ного водн. р-ра) и 0,21 катализатора окислительно-восстановительного типа, состоящего из 0,09 персульфата аммония и 0,12 гидросульфита Na. В конце полимеризации катализатор разрушают гидроперекисью *трет*-бутила и вводят $Al(OOCCH_3)_2OH$ из расчета 1 моль на 2 моля к-ты. В I компоненты находятся в виде ионов (катионы поливалентных металлов и анионы карбоксилсодержащих смол). В процессе высыхания I происходит сшивка цепей карбоксилсодержащего сополимера атомами поливалентного металла. Пленки из I нерастворимы в толуоле и воде. М. Баркова

48873 П. Процесс печатания на термопластичных материалах (Procédé d'impression sur matières thermoplastiques) [Maplex (Soc. à Responsabilité Ltd.]. Франц. пат. 1125555, 2.11.56

Непосредственное печатание на пластич. материалах сопряжено с некоторыми трудностями, особенно в связи с очень медленным высыханием типографской краски. Патентуется способ печатания на термопластич. материалах, особенно на таких, как поливинилхлорид и политен, состоящий в нанесении оттиска негатива на подходящую подложку, напр. на спец. бумагу, и последующем переносе изображения на основной материал под соответствующим давлением ($\sim$ 50 *кг/см²*) при т-ре $\sim$ 80°; в случае политена подложка затем отделяется от пластич. материала при помощи увлажнения. Предлагается материал или пластич. листы помещать на изолирующие диэлектрич. пластинки и нагревать после нанесения отпечатка при помощи электрода током высокой частоты, под необходимым давлением, или пропускать листы из термопластич. материала в подложку, сматываемые с двух барабанов (бобин), между двух валов под давлением, один из которых изолирован, а другой находится под нагревом. Б. Шемякин

48874 П. Печатная паста (Druckpaste) [Karl Wildner]. Швейц. пат. 310851, 14.01.56

Патентуется печатная паста, составные части которой не обладают вредным действием на организм человека, что позволяет использовать ее для печатания на предметах обихода и косметич. изделиях. В качестве красящих в-в применяют растительные красители (хлорофилл, хлорофиллин). Пример. 32% $CaCO_3$ растирают с 10% технич. хлорофиллиновой пасты (25%-ной) до получения полностью гомог. в-ва. После просушки прибавляют 58% литографской олифы. Л. Шулов

См. также: Производные бензолы для полиэфирных смол 47722. Радиационная химия полимеров 49161, 49195. Химия поликонденсационных смол 49218. Полиорганосилоксановые смолы 48784. Эпоксидные смолы 48709. Ненасыщенные полиэфирные смолы 48707, 48708. Покрытие из хайпалона 48888. Временное покрытие 47156. Фосфатирование металлов 47151, 47181. Анализ смол 48689. Мембраны для осмометров 49171. Защитные св-ва красок 47171. Стойкость красок при катодной защите 47168.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

48875. Коллоидохимическое рассмотрение проблем в области каучука. Гофман (Kolloidchemische Betrachtungen auf dem Kautschukgebiete. Hofmann G.), Plaste und Kautschuk, 1957, 4, № 11, 432—434 (нем.)

Обзорная статья. Библ. 49 назв. М. Монастырская

48876. Предохранение латекса от замерзания. Буше (Préservation du latex contre le gel. Boucher M. Mlle), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 10, 1025—1026, 1042, 1050, 1051, 1052 (франц.; рез. англ., нем., итал.)

Натуральный латекс (Л) прекрасно сохраняется свыше месяца при +4 —0°, заметно, но обратимо загустевает при —5 — —10° и необратимо коагулирует после пребывания при —15 — —20° в течение нескольких суток. Введение 2—5% «стабилизатора N» предохраняет Л от замерзания в течение 8 суток при —28°. При этом сильно повышаются механич. и хим. устойчивость Л, что вызывает затруднения при изготовлении термосенсибилизированных латексных смесей. Для понижения устойчивости Л по отношению к Zn-ионам циклы замораживания и оттаивания повторяют несколько раз. Введение стабилизатора не мешает применению Л для макания или покрытий.

Ю. Марголина

48877. Применение эластомеров для получения изделий, подвергающихся действию радиации. Часть II. Влияние γ-излучения на теплостойкие эластомеры. Харрингтон (Elastomers for use in radiation fields. Part II: Effect of gamma radiation on heat-resistant elastomers. Harrington Robert), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 461—470 (англ.)

Резины из большого кол-ва различных силиконовых (I), полиуретано-изоцианатных (II) и фторкаучуков (III) облучали γ-лучами при 25° и 1 *атм*. Радиационная стойкость резин убывает в ряду: II—I—III. Сопротивление разрыву и твердость резин из II при облучении дозами $< 5 \cdot 10^8$ рентген уменьшаются, при облучении высокими дозами — увеличиваются, что указывает на преобладание процессов деструкции при облучении низкими и структурирования при облучении высокими дозами. Кель-F при облучении низкими дозами деструктируется, размягчается и становится клейким, витон А и 1F4 (поли-1,1-дигидроперфторбутилакрилат) структурируются, что выражается в увеличении твердости и модулей. Радиационная стойкость I в зависимости от структуры цепи убывает в ряду метилфенилметилвинилдиметилсиликон. Под действием радиации I структурируется. При облучении наполненных резин из I, вулканизованных различное время, их физ.-мех. свойства изменяются одинаково. Облучение можно использовать для довулканизации смесей. Часть I см. РЖХим, 1958, 30927. И. Туторский

48878. Влияние радиации на вулканизаты. Джонсон, Адамс, Барзан (Radiation effects in elastomeric vulcanizates. Johnson B. L., Adams H. E., Barzan Marie), Rubber World, 1957, 137, № 1, 73—77, 83, 90 (англ.)

При γ-облучении (отработанные элементы уранового реактора) протекторных резин из различных каучуков дозой $5 \cdot 10^7$ рентген, сопротивление разрыву (первые две цифры, *кГ/см²*) или утомлению (час) до и после облучения равны соответственно: НК, 266, 213; 12,5; 10,75; бутадиенстирольный каучук (FR-S 1500), 207, 177: 11,0; 1,5; неопрен G-18 266, 213; 12,0; 0; акрилон EA-5, 145, 165; 15,0; 0; силастик 401, 41,7; 35,6; 58,0; 0; хайпалон S-2, 117, 161; 3,0; 0; бутилкаучук 133, размягч.; —, —; полиуретан 344, 153; —, —. При облучении сырых каучуков содержание геля и вязкость растворимой фракции с увеличением дозы облучения увеличиваются. При старении облученных резин на воздухе (100°, два дня) в случае бутадиенстирольного или нитрильного каучуков сопротивление разрыву снижается с увеличением дозы облучения меньше, чем в случае НК. При облучении резин из

НК сопротивление разрыву ($кГ/см^2$) и относительное удлинение в процентах при разных т-рах испытания и дозах в рентгенах равны соответственно: 73°; необлученный 262, 520; $5 \cdot 10^6$ 241, 540; $1 \cdot 10^7$ 238, 510; $5 \cdot 10^7$ 219, 430; $1 \cdot 10^8$ 174, 260; 202°; необлученный 20,4, 460; $5 \cdot 10^6$ 28,4; 500; $1 \cdot 10^7$ 35,9, 480; $5 \cdot 10^7$ 42,6, 300; $1 \cdot 10^8$ 31,5, 150. Повышение прочности облученных резин при высокой т-ре объясняется образованием при облучении термически устойчивых С—С-связей, а снижение прочности при комнатной т-ре объясняется затруднением кристаллизации вследствие чрезмерной густоты пространственной сетки. Число поперечных связей в НК или его вулканизатах линейно увеличивается с возрастанием дозы облучения. Сопротивление разрыву в зависимости от числа поперечных связей проходит через максимум как для обычных, так и для радиационных вулканизатов. Число поперечных связей до и после испытания на разрыв не меняется до т-ры 135°; при 202° наблюдается деструкция, приводящая к падению сопротивления разрыву и числа поперечных связей.

И. Туторский

48879. **Концевые группы в окисленном каучуке.** **Бевилаккуа** (End groups of oxidized rubber. Bevilacqua E. M.), Science, 1957, **126**, № 3270, 396—397 (англ.)

Определяли кол-во ацетильных (по р-ции с CHJ_3) и карбоксильных (титрованием CH_3OK в бензольном р-ре) групп, возникающих при окислении НК (мол. в. 10^5—10^6) при 140°. Кол-во возникающих ацетильных групп соответствует, карбоксильных не соответствует одной группе, приходящейся на каждый элементарный акт разрыва цепи, что подтверждает гипотезу о том, что группа CH_3O возникает в результате первичной р-ции разрыва цепи, а тип второй концевой группы зависит от вторичных р-ций, развивающихся при распаде промежуточного соединения [$RCH_2C(CH_3)(O_2H)CH(CH_2)_2CCH(CH_3)=CHR'$]. В условиях опыта половина концевых групп второго типа является карбоксилами.

И. Туторский

48880. **Синтетический каучук. Часть 2.** **Болэм** (Synthetic rubber. Part 2. Bolam S. E.), Plastics, 1957, **22**, № 240, 382—383 (англ.)

Обзорная статья. Часть I, см. РЖХим, 1958, 6521.

М. Лурье

48881. **О сырьевой базе и экономике производства изопренового каучука.** **Федоренко Н. П., Борисович Г. Ф.**, Хим. пром-сть, 1957, № 8, 458—462

Изопрен в СССР можно получать из разного сырья различными способами, но основной базой должны быть легкие нефтяные погоны и природные газы. Технич. осуществление получения пентанов и переработки их в изопрен следует варьировать в зависимости от состава сырья.

М. Лурье

48882. **Изопентан в нефти и попутных газах — сырье для производства каучука.** **Савинский И. С., Хохряков П. А.**, Химия и технол. топлив и масел, 1958, № 1, 23—24

48883. **Каучук америпол SN** — ('Ameripol' SN rubber.—), Rubber and Plast. Age, 1957, **38**, № 12, 1042—1047, 1049 (англ.)

Доклад, сделанный Кенни на Международном симпозиуме по СК в Лондоне, 22—28 марта 1957 г. В дополнение к первому сообщению фирмы Гудрич (РЖХим, 1956, 76280) приводится методика получения катализатора по Циглеру. В сухой обезгаженный гептан в атмосфере N_2 добавляют алкил Al и $TiCl_4$. Образуется коричневый осадок. При перемешивании добавляют изопрен, контролируя т-ру. Каучук осаждают ацетоном и вводят антиоксидант. При дорожных испытаниях покрышек, изготовленных из партии каучука с меньшим содержанием геля и вязкости по Муни, износ протектора составляет 75% от износа контрольных покрышек, изготовленных из НК. В настоящее время америпол SN готовят в полузаводской установке в кол-ве 2,7—4,5 *т* в месяц. Дальнейшее расширение произ-ва зависит от стоимости изопрена.

И. Туторский

48884. **Бутилкаучук — полимер общего назначения.** **Арундейл, Хейуэрт** (Butylkautschuk — ein Vielzweck-Polymer. Arundale E., Haworth J. P.), Kautschuk und Gummi, 1957, **10**, № 12, WT317—WT320, WT322, WT324, WT326 (нем.)

Приводится схема получения бутилкаучука (БК) и рассматриваются свойства его вулканизатов. Потеря в весе при истирании (в *г/кг*), и скольжение (в процентах) для катков равны соответственно: из БК 0,28; 19,3; из GR-S 0,67; 23,8. При испытании камер с исходным давлением 1,97 *атм* при ежедневном пробеге автомобиля 1600 *км* со скоростью 96 *км/час* падение давления в камерах из НК или БК (в *атм*) равно соответственно: через 1 неделю 0,261, 0,0352; через 2 недели 0,563; 0,0703; через 1 месяц 1,16; 0,1406. Срок службы покрышек из GR-S увеличивается на 10—18% при замене камер из НК на камеры из БК. Сопротивление раздиру резин из БК с 50 ч. печной сажи несколько ниже, чем резин из НК, однако через 2 дня старения на воздухе при 121° резины из БК в несколько раз превосходят резины из НК по сопротивлению раздиру. Т-ра, при которой вулканизат теряет 50% исходной прочности после 8-часового прогрева, для различных каучуков равна: БК 165°; силиконовый 162°, НК 136°; полиуретан 106°; GR-S 92°; нитрильный 77°. Вследствие высокой теплостойкости, БК применяют при изготовлении мембран в прессах-форматорах типа бег-*о*-матик, паровых рукавов, транспортерных лент, работающих при высокой т-ре. Благодаря высокой озоностойкости, БК применяют при изготовлении уплотнительных прокладок для окон, манжет, амортизаторов и изоляции кабелей напряжением 22—30 *кв*. По стойкости к действию трикрезилфосфата каучуки располагаются в ряд (по убыванию): БК — НК — GR-S — хайпалон — неопрен. Покрышки из БК обладают рядом преимуществ перед покрышками из GR-S. В настоящее время они проходят практич. испытания.

И. Туторский

48885. **Бутилкаучук — новый тип синтетического каучука.** **Спаркс** (Butyl — ein neuartiger Synthesekautschuk. Sparks Williams J.), Plastverarbeiter, 1957, **8**, № 12, 445—452; Chem. Rundschau, 1958, **11**, № 1, 4—8 (нем.)

Популярная статья. И. Туторский

48886. **Определение полиизобутилена в резиновых смесях.** **Кресс** (Determination of polyisobutylene in rubber products. Kress K. E.), Analyt. Chem., 1958, **30**, № 2, 287—290 (англ.)

1 *г* сырой смеси пропускают через тонкий зазор вальцев, экстрагируют 1 час кипящим ацетоном и заливают 5 *мл* конц. HNO_3. Дают закончиться вскипанию смеси при $\sim 20°$ или слегка подогревают, а затем добавляют 5 *мл* конц. HNO_3 и нагревают 1 час при 100—130°. Если образец полностью не разрушен, добавляют 3 *мл* ксилола и нагревают до полного разрушения. Горячий р-р фильтруют под умеренным вакуумом через слои целита и асбеста, остаток на фильтре промывают HNO_3, горячей водой и этанолом, а затем удаляют последний под вакуумом. Промытый остаток с фильтра количественно переносят в коническую колбу, добавляют 200 *мл* смеси $CHCl_3$ с петр. эфиром (1 : 1) и 5 *мл* гидроперекиси *трет*-бутила, кипятят с обратным холодильником 3 часа, возмещая потери р-рителя. Теплый р-р фильтруют под умеренным вакуумом через два слоя фильтровальной бумаги, положенных на стеклянный фильтр. Фильтрат количественно пере-

носят в стакан на 250 *мл* и упаривают до 20 *мл*, переносят во взвешенную конич. колбу на 50 *мл* и выпаривают, пока не останется 2—4 *мл* вязкой жидкости, из которой, при добавлении 25 *мл* этанола, осаждается полиизобутилен. Содержимое кипятят до полного осаждения полимера (~5 мин.), охлаждают, декантируют этанол, промывают 10 *мл* ацетона и сушат 1—2 часа при 110°. Процент полиизобутилена = (вес высушенного остатка)·100/(вес образца)·0,97. После обработки HNO_3 полиизобутилен может быть качественно определен экстракцией петр. эфиром (16 час.), если смесь не содержала сажи. При использовании вместо бинарного р-рителя одного $CHCl_3$ ухудшаются условия отделения р-ра от сажи. При увеличении времени кипячения в бинарном р-рителе результаты искажаются вследствие окисления р-рителя в присутствии перекиси. В качестве катализатора можно также применять смесь 0,08%-ного р-ра OsO_4 и перекиси *трет*-бутила. Погрешность определения 1—2% при содержании полиизобутилена 5—50% и $\leqslant$ 10% при содержании $\leqslant$ 5%.

В. Кулезнев

48887. **Органические фторкаучуки. Татлоу** (Organic fluorine rubbers. Tatlow J. C.), Rubber and Plast. Age, 1958, 39, № 1, 33—36 (англ.)

Обзор работ по получению и применению фторкаучуков (предельные и непредельные алифатич. и ароматич. фторпроизводные, фторкарбоновые к-ты и их производные, фтороспирты и эфиры, фторамины и сульфиды, типы фторкаучуков). Библ. 40 назв.

В. Шершнев

48888. **Обкладки из хайпалона. Обзор новейших достижений.**— («Hypalon» — Überzüge. Eine Übersicht über die neuesten Entwicklungen.—), Gummi und Asbest, 1958, 11, № 1, 14, 16, 18 (нем.)

48889. **Зависимость прочности резин из НК от количества и устойчивости кристаллитов в случае применения различных ускорителей. Эпштейн В. Г. Третьяков В. Г.**, Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 193—201

Измеряли сопротивление разрыву, релаксацию напряжения при растяжении на 100 и 500% и модули при первичном и повторном растяжении при 20, 70 и 100° ненаполненных резин из НК, содержащих каптакс, тиурам (I) или дифенилгуанидин. Резины с I имеют наибольшее сопротивление разрыву в оптимуме при 20° и наименьшее — при 70 и 100°. Падение напряжения у всех резин за 30 мин. при растяжении на 500% при 20° на порядок выше, чем при 100%. При повышенных т-рах это различие исчезает. У резин с I повторное растяжение при 20° вызывает значительно большее падение модуля, чем у резин с каптаксом или дифенилгуанидином. При 70 и 100° это различие исчезает. Высокая начальная величина модуля при растяжении на 500% резин с I и резкое падение его при нагреве до 70° или повторной деформации объясняются наличием в резинах с I большого кол-ва мало устойчивых кристаллитов. Особенности кристаллизации резин с I объясняются облегчением образования мелких кристаллитов из-за меньшего удаления молекулярных цепей при наличии моносульфидных связей и затруднением образования кристаллитов большого размера из-за большой густоты сетки и неоднородного расположения связей. Предложен метод оценки кол-ва и устойчивости кристаллитов в резинах из НК по падению модулей при деформации и при нагревании.

И. Туторский

48890. **Синтетические алкилфенолальдегидные смолы как усилитель резин. Эпштейн В. Г., Смирнов Б. А.**, Уч. зап. Ярославск. технол. ин-та, 1957, 2, 203—210

Исследовали синтетич. алкилфенолальдегидные смолы Яррезин А (I), Яррезин Б (бутилфенолформальдегидная смола) (II) и Рубрезин Б (III). При увеличении соотношения бутилфенол : формальдегид > 1 : 1 физ.-мех. показатели ухудшаются; оптимальная дозировка II 20 вес. ч. Сульфенамид БТ обеспечивает большее сопротивление разрыву вулканизатов с II, чем комбинация дибензотиазилдисульфида и дифенилгуанидина. II вызывает заметное повышение сопротивления разрыву сажевых вулканизатов, повышает величину релаксации вулканизатов. После достижения оптимума вулканизации растет величина разброса физ.-мех. показателей. I и III оказывают меньшее усиливающее действие.

В. Кулезнев

48891. **Разбавляющие или ухудшающие резину наполнители? Дельфосс** (Charges diluantes ou charges dégradantes? Delfosse P.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 10, 1001—1012, 1041, 1050, 1051, 1052 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

В результате исследования образцов мела (М) с размером частиц 10—0,035 μ установлена зависимость между средним диаметром частиц и механич. свойствами резин. Весьма существенно точное разграничение сортов природного М: при диаметре частиц < 4 μ он играет роль разбавителя, при диам. > 4 μ — ухудшает свойства резин. Применение в качестве разбавителей М марки ОМУА BSH совместно с сажей EPC в неопреновых смесях улучшает распределение ингредиентов и сопротивление многократным деформациям. Подобные наполнители (с диаметром частиц 1—4 μ) дают резины из GR-S с сравнительно высокими механич. свойствами при тщательном подборе активаторов вулканизации типа аминов. Приведены примеры применения этой и других марок М в комбинации с жесткими глинами и кальцинированными каолинами в смесях из неопрена WHV, неопрена W, бутилкаучука GR-S, НК, в частности для электроизоляции. При этом облегчается обработка смесей, особенно из бутилкаучука и, в ряде случаев, повышаются механич. свойства резин.

Из резюме автора

48892. **Органические ингредиенты для резин из синтетических каучуков. Морган** (Organic auxiliaries for synthetic rubber. Morgan W. McG.), Rubber and Plast. Age, 1958, 39, № 1, 37—42, 36 (англ.)

Описано применение органич. в-в в качестве ускорителей, наполнителей, противостарителей и мягчителей для резин из СК. В случае сульфенамидных ускорителей склонность резин к скорчингу уменьшается со снижением вулканизационной активности ускорителя в ряду: циклогексил- > *трет*-бутил- > морфолил- > диизопропил-, бензотиазилсульфенамид. Нитрозоамины в кол-вах 0,5—0,75 вес. ч. снижают скорчинг смесей из бутадиенстирольных каучуков с циклогексилбензотиазилсульфенамидом. В смесях из бутилкаучука применяют комбинации тиураминов и дитиокарбаматов с каптаксом или альтаксом или вулканизуют без S *n*-нитрозобензолом, *n*-хинондиоксимом, дибензил-*n*-хинондиоксимом с Pb_3O_4. N-метил-N-4-нитрозоанилин («эластопар») позволяет снизить т-ру (с 149—204° до 121—149°) и время обработки сажевых смесей из бутилкаучука, что улучшает эластич. свойства резин. Для защиты резин из бутадиенстирольных каучуков от озонного растрескивания при статич. и динамич. деформациях применяют N-фенил-N-циклогексил-; N,N′-диоктил-; N,N′-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамины (в кол-ве 3 вес. ч.) и дибутилдитиокарбамат Ni. Сопротивление атмосферному старению резин из этих каучуков повышают с помощью этокси-2,2,4-триметилдигидрохинолина, который получают р-цией *n*-этоксианилина с ацетоном. Жесткие, легкие и светлые резины с хорошим сопротивлением истиранию и изгибу из НК, бутадиенстирольного каучука и их смесей получают с полистирольными смолами в качестве белых наполнителей. Для не изменяющих цвета резин

применяют алкиларилфосфиты, алкил- или арилфенолы или вулканизацию перекисями (без S). Повышение стойкости СК достигают изменением структуры полимера при полимеризации. В. Шершнев

48893. **Технология применения некоторых красителей для окраски резины. Рейхель, Шмидт, Палл** (Tehnologia unor produse pentru colorarea cauciucului. Reichel I., Schmidt W., Páll I.), Ind. uşoara, 1957, 4, № 3, 110—115 (рум.; рез. русск., нем.)

Проведены испытания ряда красителей для окраски резины в различных технологич. условиях. Приведены ф-лы строения 6 красителей, применяемых для окраски резиновых смесей. В. Уфимцев

48894. **Тепловое старение натурального каучука, вулканизованного тетраметилтиурамдисульфидом. Флетчер, Фогг** (The heat ageing of natural rubber vulcanised with tetramethylthiuram disulphide. Fletcher W. P., Fogg S. G.), Rubber J. and Internat. Plast., 1958, 134, № 1, 16 (англ.)

При старении при 100° ненаполненных резин из НК, вулканизованных тиурамом без S, экстрагированных ацетоном для удаления диметилдитиокарбамата Zn (I), неэкстрагированных или вновь заправленных I в кол-ве, соответствующем образующемуся при вулканизации, экстрагированные резины осмоляются и становятся хрупкими, тогда как неэкстрагированные и заправленные сохраняют эластичность. При старении резин, наполненных 50 ч. сажи фильблэк А, сопротивление разрыву (в *кГ/см²*), относительное удлинение в процентах и модуль при удлинении 100% (в *кГ/см²*) равны соответственно: до старения; контрольная 215, 390, 24; экстрагированная 214, 370, 26; вновь заправленная 192, 370, 25; 1 сутки; контрольная 164, 315, 28; экстрагированная 150, 320, 25; вновь заправленная 145, 295, 26; 3 суток, контрольная 125, 290, 19; экстрагированная 43, 380, 4, вновь заправленная 99, 285, 16; 5 суток, контрольная 112, 275, 19; экстрагированная 7, 180, 5; вновь заправленная 67, 275, 14; 71 сутки, контрольная 111, 280, 20; экстрагированная 19, 15, —; вновь заправленная 36, 290, 7. Таким образом, I, образующийся при вулканизации тиурамом, замедляет тепловое старение. Более низкое сопротивление старению резин, заправленных I после вулканизации по сравнению с неэкстрагированными, объясняется различием в физ. состоянии и диспергировании I. И. Туторский

48895. **Ускорители вулканизации — производные триэтаноламина. Эпштейн В. Г., Холодковский Б. Н., Поляк М. А., Бахарев А. И.,** Каучук и резина, 1957, № 11, 15—21

Производные триэтаноламина, названные трика (I), триэтил (II) и киэтал, являются дешевыми ускорителями вулканизации. I и II — жидкости, киэтал — пастообразная масса. Модули, сопротивление разрыву и раздиру резин из СКС-30 А с I выше, а склонность к скорчингу ниже, чем у резин с комбинацией альтакса и дифенилгуанидина. Каптакс и альтакс активируются, дифенилгуанидин не активируется II. Резины с I и II равноценны обычным резинам по сопротивлению тепловому старению и температуростойкости. II является активным ускорителем смесей из НК и активирует каптакс и альтакс, причем сопротивление тепловому старению и температуростойкость резин увеличиваются. Киэтал хорошо предохраняет смеси от скорчинга. II применяют на Ярославском шинном з-де в автокамерных смесях вместо дифенилгуанидина или сульфенамида БТ. И. Туторский

48896. **Анализ тетраметилтиурамдисульфида. Иидзима, Эгути,** Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, 29, № 7, 551—555 (японск.; рез. англ.)

При введении в р-р тетраметилтиурамдисульфида (I) р-ров $CuSO_4$ и тиосульфата Na происходит быстрая цветная р-ция. В зависимости от последовательности введения реагентов, конц-ии р-ра и других факторов цвет коричневато-красный или красный. Изучены факторы, влияющие на стойкость окраски. Она нестойка к действию солнечного света и нагревания и не стабилизуется добавлением р-ра желатины. Окраска не проходит через целлофан. Изучен спектр поглощения окрашенного р-ра. При некоторых условиях он подчиняется закону Бера. Колориметрич. анализ позволяет обнаруживать небольшие кол-ва I. Из резюме автора

48897. **Эбонит** (Le travail de l'ébonite. D. B.), Offic. matières plast., 1957, 4, № 40, 59—61 (франц.)

Обзор рецептуры, каландрования и формования эбонитовых смесей. Ю. Марголина

48898. **Шприцевание резин. Джейкобс** (Extrusion — a formula for success with all types of rubber and with plastics. Jacobs C. D.), Design Engng, 1957, 3, № 11, 61—64 (англ.)

Популярная статья. Р. Торнер

48899. **Клиновидные ремни уменьшенных сечений. Горелик Б. М., Соколовская Ф. М., Григорьева Г. Д.,** Тр. Н.-и. ин-та резин, пром-сти, 1957, сб. 4, 3—10

Рассмотрены особенности конструкции клиновидных ремней уменьшенных сечений, обеспечивающих экономию материалов, обладающих большей гибкостью и позволяющих существенно сократить габариты передачи. Для увеличения тяговой способности сердечник ремней изготовляют из металлокорда (МК) или анидного кордшнура (АК). Ремни с хлопчатобумажным кордшнуром и с МК обеспечивают передачу мощности в 4 *л. с.* при уд. натяжении в 28 *кГ/см²* и 5,8 *л. с.* при уд. натяжении в 40 *кГ/см²*, ремни с АК для передачи тех же мощностей требуют значительно большего натяжения. Долговечность ремней с МК и АК значительно превышает долговечность ремней с хлопчатобумажным кордшнуром. По тяговой способности ремни с МК при ровном натяжении превосходят ремни с АК, однако для изготовления этих ремней требуется спец. оборудование. Р. Торнер

48900. **Формование и вулканизация резинового низа обуви при методе внутреннего давления. Добровольская Н. С.,** Легкая пром-сть, 1957, № 12, 16—18

Изучали изменение внутреннего давления в прессформе при «одно- и двухстороннем» нагреве пористых деталей из смесей на основе СКБ и СКС-30 с порообразователями диазоаминобензолом и ЧХЗ-5 (1,2—2,2%), каолином и белой сажей, а также с ламповой сажей. Найдены эмпирич. ф-лы зависимости давления от времени для различных интервалов процесса. Показано преимущество «двухстороннего» нагрева, который можно осуществить для беззатяжной обуви без жесткой кожаной стельки путем одновременного нагрева прессовой колодки вместе с матрицами и пуансоном. Это ускоряет процессы формования и вулканизации деталей. М. Монастырская

48901. **Противогрибковое действие новой резины для обуви. Ширрен** (Antimykotische Wirksamkeit einer neuen Gummiqualität für Schuhe. Schirren C.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitschutz, 1957, 7, № 1, 13—15 (нем.)

Фирмой Phoenix-Gummiwerke разработан новый вид резины для обуви, который препятствует развитию грибков *Mikrosporon gypseum* или *Trichophyton mentagrophytes*, вызывающих дерматомикозы ног. О. М.

48902. **Требования при креплении резины к металлу. Шмуккал** (Challenge to the rubber industry. Schmuckal Ralph P.), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 478—480 (англ.)

Обзор общих вопросов крепления к металлу резин из различных каучуков. Влияние ингредиентов и методов испытания на прочность связи. В. Шершнев

48903. **Обработка поверхности металла для крепления резины.** Гейдж (Trends in metal preparation. Gage F. W.), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 480—481 (англ.)

В настоящее время изыскивают способы крепления резины непосредственно к поверхности металла без латунирования. Обработка поверхности песком или стальными опилками дает высокую прочность крепления, но поверхность становится чувствительной к атмосферным воздействиям, поэтому необходимо немедленно наносить слой адгезива. Перспективна фосфатная обработка стальных поверхностей, при которой поверхность после промывки к-той погружают в горячий р-р фосфатов Fe или Zn. Этот метод позволяет осуществить непрерывный процесс, придает металлу стойкость к коррозии и дает чистую поверхность без сложной обработки. Иногда применяют обработку поверхности щелочью с последующей промывкой и сушкой. Этот способ не дает воспроизводимых результатов. В. Шершнев

48904. **Направления развития крепления резины к металлу.** Эрвин (Trends in rubber-to-metal bonding. Irvin Howard H.), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 481—482 (англ.)

Адгезивы из обычных каучуков (НК, бутадиенстирольные, бутилкаучук, неопрен) применяют при т-рах $\leqslant 149°$. До 316° употребляют адгезивы из силиконов, фторированных углеводородов, акриловых эластомеров. Еще лучше для этих целей использовать эластомеры, содержащие B, P, N. Намечается применение металлов, сохраняющих прочность при высоких т-рах и сочетающих сопротивление к коррозии и малый вес (Ta, Cr, Mo, Zr, Ti и их сплавы). В. Шершнев

48905. **Резиновые смеси для крепления к металлу.** Сойер (Adhesion compounding aspects. Sawyer Russell E.), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 483—485 (англ.)

Смеси из неопрена (I) GN и W лучше крепятся к металлу, чем из I GRT или WRT. Для связывания HCl, могущей выделиться из I, применяют ZnO, MgO и эпоксидные смолы. При изготовлении вентилей бескамерных шин, амортизаторов и при покрытии баков непредельность бутилкаучука (БК) должна быть выше для лучшего поперечного сшивания с пленкой адгезива. Пластификаторы и мягчители применяют в кол-вах 2—5 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука и до 10 вес. ч. в смесях с высокой степенью наполнения (масла, каменноугольный деготь, нефтяные продукты, кумаронинденовые смолы). В смеси из I лучше вводить масла и кумаронинденовые смолы (до 20 вес. ч.) или их комбинации, но не эфиры и полиэфиры. Для нитрильных каучуков рекомендуют низкотемпературные пластификаторы (кроме трибутоксиэтилфосфата) со связующим агентом фенольного типа, каменноугольный деготь, полибутадиены и жидкие нитрилы; для БК — только насыщ. углеводороды (2—5 вес. ч.). Лучше применять сажи, чем минер. наполнители. Для НК и бутадиенстирольного каучука рекомендуют канальную сажу; для I — термическую и SRF или канальную в смеси с мягкими сажами, кремнеземом или белыми наполнителями; для нитрильных каучуков — сажи MT и SRF, кремнезем и силикаты в смеси с канальной и печной сажами; для БК печную и канальную сажи в смеси с термической. В качестве ускорителей и вулканизующих агентов рекомендуют для НК, бутадиенстирольного каучука и I тиазольные, тиазильные и ускорители замедленного действия (содержание S в смесях из I-W 0,5—1,0 вес. ч.). Для смесей из БК рекомендуют комбинацию 0,5 вес. ч. тиазола с 1 вес. ч. тиурама и диэтилдитиокарбамата Te (этилтеллурак) или диоксимы. Антиоксиданты и антиозонанты применяют в обычных кол-вах, но вводят их на ранних стадиях смешения для предотвращения гелеобразования, особенно в случае НК и БСК. Готовые смеси не рекомендуют припудривать тальком и тому подобными материалами. В. Шершнев

48906. **Методы испытания адгезии.** Ларсен (Adhesion testing. Larsen Peter J.), Rubber Age, 1957, 82, № 3, 485—486 (англ.)

Обсуждение методов определения прочности связи резины с металлами и путей их улучшения. В. Шершнев

48907. **Свойства клея из гуттаперчи эвкомии.** Завельгейльский Л. М., Черткова В. Ф., Шейдина Т. З., Шиленкова А. В., Легкая пром-сть, 1957, № 10, 12—14

Сравнивали обувные клеи из гуттаперчи эвкомии (ГЭ) с клеями из гуттаперчи бересклета (ГБ). При добавлении 15% кумаронинденовых смол к ГЭ получается клей, не уступающий по клеящим свойствам, т-ре размягчения пленки и по технологич. свойствам клею из ГБ. Без кумаронинденовых смол применение ГЭ связано с более высокой т-рой склеивания (130°), что при работе с кожей нежелательно. М. Монастырская

48908 П. **Обувной клей для приклеивания порокрепа.** Вольф, Брёйерс (Klebstoff, insbesondere Schuhkleber für die Verklebung von Porokrepp. Wolff Heinz, Breuers Wilhelm). Пат. ГДР 11517, 19.04.56

Клей содержит смесь хлорированного полибутадиена с низким мол. весом и сополимера бутадиена и акрилонитрила, растворимого в хлорированном полибутадиене, с прибавлением поливинилацетата или достаточно растворимого сополимера винилхлорида и винилацетата. Пример. Клей представляет собой 15%-ный р-р в метиленхлориде 10 ч. пербунана W, 10 ч. хлорированного полибутадиена и 1 ч. поливинилацетата. М. Альбам

48909 П. **Двойные клеи для склеивания различных каучукоподобных материалов.** Вильсон, Робисон, Смит (Double cements for bonding dissimilar rubbery materials. Wilson Howard L., Robison Samuel B., Smith Winthrope C.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2775537, 25.12.56

Для обеспечения хорошей прочности связи между слоями резин и каучуков, сильно отличающихся по непредельности, применяют две клеевые прослойки, имеющие величины непредельности, промежуточные между таковыми в склеиваемых резинах. Путем полимеризации при т-рах от 0 до —164° в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса, получают сополимеры диенового углеводорода (изопрен, бутадиен и др.) и изоолефина (изобутилен) с соотношением мономеров: (а) (20—100) : 100 и (б) (400—750) : 100. Степень полимеризации 10—70%. После отделения от непрореагировавшей смеси полученные сополимеры смешивают с обычными для каучуков с данной степенью непредельности, ингредиентами включающими наполнители и вулканизующие агенты, и диспергируют в легко летучем р-рителе до конц-ии в-ва 6—15%. Резину из бутилкаучука покрывают клеем из сополимера (а), а резину из непредельных полимеров (НК, GR-S, нитрильный каучук) — клеем из сополимера (б) и после улетучивания р-рителя дублируют и вулканизуют в прессе. В. Кулезнев

48910 П. **Резиновые смеси.** Хилльер (Rubber compositions. Hillyer John C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2760946, 28.08.56

В качестве мягчителя применяют 1—75 вес. ч. (на 100 вес. ч. каучука) полициклич. спиртов, напр. 2,3,4,5-*бис*-(Δ^2-бутенилен)-3-метил - 2,3,4,5-*бис*-(Δ^2-бутенилен)-или 4-метил-2,3,4,5,-*бис*-(3-метил-Δ^2-бутенилен)-тетрагидрофурфурилового общей ф-лы (I), где R — H или CH_3, причем по крайней мере один R — H, R′ — H или алкил с числом атомов ⩽ 3, а сумма атомов C в R_m' и R_n' ⩽ 3 и по крайней мере два радикала R_m' и два радикала R_n — H. Пример. К р-ру 306 *г* 2,3,4,5-*бис*-(Δ^2-бутенилен)-тетрагидрофурфураля в 150 *мл* 40%-ного водн. р-ра HCOH и 400 *мл* CH_3OH в течение 30 мин. при 60° добавляют при перемешивании р-р 250 *г* KOH в 375 *мл* CH_3OH. Смесь оставляют стоять 3 часа, отгоняют CH_3OH в вакууме, добавляют 450 *мл* H_2O, отделяют верхний слой, экстрагируют водн. слой бензолом, промывают верхний слой и экстракт водой, отгоняют бензол и получают 275,1 *г* 2,3,4-*бис*-(Δ^2-бутенилен)-тетрагидрофурфурилового спирта, т. пл. 33—35°, $n^{20}D$ 1,5335, гидроксильное число 259.

И. Туторский

48911 П. **Наполненная резиновая смесь. Пехукас** (Compounded rubber stock. Pechukas Alphonse) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. США 2764572, 25.09.56

Введение кремнекислоты (I) в НК или СК до введения полярных компонентов (в том числе агентов вулканизации) с дипольным моментом ⩾ 0,6 электростатич. ед. улучшает физ.-мех. показатели вулканизатов. Наиболее высокие результаты дает применение тонкоизмельченной гидратированной аморфной I $H_2O(SiO_2)_x$ (x = 3—50), с уд. поверхностью 50—200 $м^2/г$, размером частиц 0,015—0,04 μ и содержанием свободной воды 1—10%. Пример. I готовят смешением водн. р-ров $Na_2O(SiO_2)_{3,36}$, $CaCl_2$ и NaCl, осадок отфильтровывают и сушат 12 час. при 140°. После введения I в каучук в закрытом смесителе и отдыха в течение ⩾ 12 час. вводят остальные ингредиенты.

Р. Осповат

48912 П. **Способ повышения диспергируемости силиката кальция в каучуке. Пехукас** (Verfahren zur Erhöhung der Dispergiereigenschaften von Calciumsilicat in Kautschuk. Pechukas Alphonse) [Columbia-Southern Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 1002296, 25.07.57

При получении силиката Ca (I) путем введения $CaCl_2$ в р-р силиката Na, перед сушкой и полным удалением хлорида, высадившийся тонкодисперсный I обрабатывают водн. р-ром хлорида щел.-зем. металла, напр. $CaCl_2$ (конц-ия ⩾ 0,5%), содержащим также хлорид щелочи (напр. NaCl). Обработку ведут ⩾ 0,5 часа при т-ре > 70°. Для этой цели можно использовать также избыточный р-р, применяемый для осаждения I.

М. Монастырская

48913 П. **Полигалоидированные поликарбоксилаты. Патрик** (Polyhalogenated polycarboxylates. Patrick Tracy M., Jr) [Monsanto Chemical Co.] Пат. США 2775615, 25.12.56

Продукты радикального присоединения полигалоидметанов к аллиловым эфирам моно-, ди- или трикарбоновых к-т применяют в качестве пластификаторов для синтетич. смол или пластиков, для придания огнестойкости текстилю и в качестве вулканизующих агентов для НК или СК. Нагреванием аллилацетата с CCl_4 или $CHCl_3$ в присутствии перекиси бензоила получают соответственно 4-ацетоксиметил-2,6,6,6-тетрахлоргексилацетат или 4-ацетоксиметил-6,6,6-трихлоргексилацетат, которые являются эффективными вулканизующими агентами для нитрильных каучуков.

И. Туторский

48914 П. **Трифенолы. Салливан, Дейвис** (Trisphenols. Sullivan Frank A. V., Davis Arnold R.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2773907, 11.12.56

В качестве антиоксидантов для каучуков, пластмасс, смазок и пр. применяют 2,6-*бис*-(2′-гидрокси-3′-*трет*-бутил-5′-алкилбензил)-4-метилфенолы (I), где R — метил, этил или *н*-пропил. Пример. К суспензии 86 *г* 2-*трет*-бутил-4-*н*-пропилфенола в 200 *мл* гептана добавляют 37,5 *г* 2,6-ди(оксиметил)-*н*-крезола, 11,5 *мл* конц. HCl и 1 *г* лаурилсульфата Na в качестве диспергатора. Смесь выдерживают 18 час. при 25—30°. Полученный I (выход 72%, т-ра плавления после перекристаллизации из гептана 132°) в кол-ве 1,5 вес. ч. вводили в смесь состава (в вес. ч.) НК 100; $CaCO_3$ (высокодисперсный) 60; TiO_2 20; ZnO 5; S 3; стеариновая к-та 1, бензотиазилдисульфид 1. После старения 48 час. при 100° сопротивление разрыву вулканизатов (30 мин. при 141°) снижалось на 25%, а смеси без I — на 37%.

В. Шершнев

48915 П. **Метод испытания антиозонантов. Аллисон, Делман, Симс** (Method of testing antiozodant chemicals. Allison Albert R., Delman Alvin D., Simms Bernard B.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2771777, 27.11.56

Предложен метод определения эффективности действия антиозонантов по изменению вязкости р-ра эластомера (Э) при озонировании. Струю озонированного O_2 пропускают через р-ры (600 *мл*) предварительно экстрагированного Э в *о*-дихлорбензоле, из которых один не содержит антиоксиданта, а второй содержит его в кол-ве 1—12% от веса Э. Т-ра р-ра 15—30°. Расход газа 0,05 $м^3/час$. Конц-ия Э в р-ре ⩽ 1 *г* на 100 *мл* р-ра. Максим. эффект защитного действия получен при введении в р-р N,N′-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамина (I) 8 вес. ч. на 100 вес. ч. Э. Увеличение конц-ии I до 12% практически не оказывает влияния на скорость деструкции. Введение 10 вес. ч. I по истечении 2 час. озонирования резко замедляет процесс деструкции. В качестве антиозонанта применяют также дибутилдитиокарбамат Ni, 6-этокси-1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолин, 1-(*м*-аминофенил)-2,5-диметилпиррол, 65% фенил-1-нафтиламина и 35% дифенил-*n*-фенилендиамина и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол.

Р. Осповат

48916 П. **Приспособление для высокочастотной вулканизации мото- и велошин** [Сёва гому кабусики кайся]. Японск. пат. 2082, 28.03.55

В металлич. форме для вулканизации контур образуют две навитые на поверхность варочной камеры, расположенной внутри формы, спирали со скользящими контактами и кольцо из проводящего материала, прикрепленное с внешней стороны к форме.

Ю. Ермаков

48917 П. **Пресс для вулканизации. Курахаси, Макото** [Курахаси гому когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4898, 15.07.55

Пресс для вулканизации имеет камеру с наклонным дном для полного удаления конденсата после вулканизации. Боковая крышка камеры, расположенная почти перпендикулярно к дну, снабжена выступом, соединенным штоком с гидравлич. цилиндром, автоматически открывающим и закрывающим крышку

в конце и в начале вулканизации. В камеру на горизонтальных рельсах подается тележка, на которую укладывается вулканизуемый материал. Сквозь дно камеры проходит и упирается в дно тележки пуансон гидравлич. пресса. Вулканизуемый материал прижимается к плите, расположенной на потолке камеры.

Ю. Ермаков

48918 П. Способ изготовления полых изделий из каучука. **Сарбак** (Procédé de fabrication d'objets creux en matière caoutchouteuse. **Sarbach Donald Victor**) [Pneumatiques et Caoutchouc manufacturé Kléber-Colombes (Soc. An.)]. Швейц. пат. 319588, 15.04.57

Для изготовления полых изделий, в частности бескамерных шин, применяют воздухонепроницаемую резиновую смесь (ВС), основными компонентами которой являются вулканизующийся каучук и вулканизованный каучукоподобный сополимер; последний состоит в своей большей части из разветвленного моноолефина с 4—7 атомами С, в меньшей части — из сопряженного диолефина с 4—8 атомами С. Вулканизованный сополимер 80—99,5 вес. ч. изобутилена и 0,5—20 вес. ч. изопрена пластицируют перед смешением в отсутствие мягчителей (желательно после набухания в каком-либо летучем р-рителе) до образования свободных агломератов, обладающих пластичностью, недостаточной для образования шкурки. ВС содержит 50—80 вес. ч. сополимера и 20—50 вес. ч. НК или СК. Смесь накладывают на каркас или заготовку изделия, напр. на каркас шины, покрывая ею всю внутреннюю поверхность каркаса от одного сердечника крыла до другого, и вулканизуют все изделие совместно 60 мин. при 138°.

Ю. Марголина

48919 П. Способ нанесения на вулканизованную ячеистую резину пленок из винилпластизоля. **Фишер, Досман** (Method of applying vinyl plastisol layers to cureb cellular rubber. **Fisher Jack C., Dosmann Lucian P.**) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2772194, 27.11.56

Вулканизованные ячеистые резины из НК или СК покрывают поливинилхлоридной пастой, содержащей (в вес. ч.) на 100 поливинилхлорида 70—75 одного или нескольких пластификаторов, 2,5 стабилизатора и 6 пигмента; затем пластины или детали помещают в печь в атмосферу газа при 205—232° на время (~ 6 мин.), достаточное для оплавления пленки. Толщина пленки 0,1—3,2 *мм* достаточна для изоляции резины от действия высоких т-р. Части губки, не покрытые пластизолем, изолируют спец. теплоизоляцией. Т-ра внутри резины не превышает 93°.

М. Монастырская

48920 П. Самовулканизующаяся смесь из синтетического каучука. **Плусс** (Self-curing synthetic rubber. **Pleuss Herbert E.**) [Heresite & Chemical Co.]. Пат США 2776269, 1.01.57

Для гуммирования аппаратуры применяют смесь сополимера бутадиена (1—9 вес. ч.) со стиролом или акрилонитрилом (1 вес. ч.), вулканизующуюся при комнатной т-ре в течение ~ 14 дней. Смесь содержит (в вес. ч. на 100 вес. ч. сополимера): наполнителя 100—150, пластификатора 2—20, активатора 1—5, комбинации вулканизующего агента с ускорителем 12—24. Последняя содержит ⩾ 14 вес.% вулканизующего агента и ⩾ 33 вес.% ускорителя. Смеси имеют примерный состав (в вес. ч.): 1) сополимер 100, сажа 100, S 10, сосновая смола 20, ZnO 5, каптакс 4, диметилдитиокарбамат Zn 2,5; 2) сополимер 100, сажа 100, S 15, стеариновая к-та 2, диоктилфталат 10, ZnO 5, альтакс 3,5, диэтилдитиокарбамат Zn 1,5; 3) сополимер 100, печная сажа 100, газовая сажа 50, S 15, стеариновая к-та 5, дибутилфталат 5, парафиновое масло 7, ZnO 5, альтакс 2,5, диэтилдитиокарбамат Cu 0,5, диэтилдитиокарбамат Se 2,5.

И. Туторский

48921 П. Покрытие валиков прядильных станков. **Роков** (Textile cot. **Rockoff Joseph**) [The Dayton Rubber Co.]. Пат. США 2773288, 11.12.56

Для покрытия валика прядильного станка применяют вулканизованную смесь из маслостойкого каучука (нитрильный или полихлоропрен) с распределенными в нем частицами поливинилового спирта. Последние на поверхности покрытия набухают при адсорбции влаги, что способствует лучшему вытягиванию волокон. Спирт вводят в кол-ве 10—100 вес. ч. (лучше 40) на 100 вес. ч. каучука. Примерный состав покрытия (в вес. ч.): пербунан (74% бутадиена и 26% акрилонитрила) 100; пластификатор или клеящее в-во (бакелитовая смола) 10—20; S 5; ускоритель (каптакс и т. п.) 1—2; ZnO 8—12; наполнитель (кремнезем) 15—25; дифенилгуанидин 0,25; гидролизованный на 98,5—100% поливиниловый спирт (эльванол 72—51) 40.

В. Шершнев

48922 П. Способ крепления резины. **Барт** (Rubber bonding process. **Bart Siegfried G.**), Пат. США 2776254, 1.01.57

На Al-сердечник лопасти самолетного пропеллера несколько раз с промежуточным высушиванием наносят разбрызгиванием р-р фенолформальдегидной смолы. Полученную пленку ~ 1 часа нагревают ИК-лучами до 66°, затем аналогичным способом 3—4 раза обрызгивают клеем из хлорированного каучука, не содержащего S, для получения пленки ~ 0,0125 *мм*, после чего 7—20 раз обрызгивают клеем из неопрена (содержащего сажу, ZnO, MgO и другие ингредиенты, без S), получая пленку ~ 0,1 *мм*, служащую амортизационным слоем. Оба слоя нагревают ~ 2,5 часа при 66° и на размягченную поверхность неопрена распыляют графит. Полученное изделие помещают в электролитич. ванну и на графите, как на катоде, получают в течение 10—20 час. при 52—66° слой Ni, Cu, W, Ti, Mo, Fe или Cr. Вместо получения непрерывного слоя графита можно вводить последний непосредственно в неопреновый клей.

В. Кулезнев

См. также: Загрязнение воздуха 47285. Бутадиенстирольный латекс, коагуляция 46173. Хлор-, циклокаучук, гидрохлорид каучука 48689, 48822. Действие свободных радикалов 49215. Изопреновый каучук 49212. Силиконовый каучук 47712. Полиуретаны 48684, 48779. Полиизобутилен 48689, 49170, 49175, 49211. Газопроницаемость 49179. Трение 49187. Теория эластичности 49189. Механизм разрыва 49190. Р-р НК в масле 49177. Клей 47156, 48742. Ускорители вулканизации 47729. Эбонит, диэлектрич. св-ва 49191. Пластифицирующая шприцмашина 48725. Защита от коррозии 47168. Полы резиновые 48800

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

48923. Развитие производства синтетических волокон. **Мацудзаки** Касэн гэппа, Japan Synth. Text Monthly, 1956, 9, № 2, 76—83, 88; № 3, 56—64 (японск).

Обзор.

Ким Хван

48924. Производство синтетического волокна в Японии. **Йосида**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 4, 22—27 (японск.)

Приведены данные о состоянии и перспективах развития.

Ким Хван

48925. Синтетическое волокно. **Ли Сын Ги, Ким Хак Мин**, Квахак ка кисуль (хвахак-пхен), 1956, № 1, 1—11 (корейск.)

Кратко изложены история развития произ-ва хим. волокон, их хим. строение, структура и классификация. Рассмотрены возможности расширения ассортимента хим. волокон путем использования сополимеров, методы формования волокон, приведены данные о свойствах различных природных и хим. волокон.
Ким Хван

48926. Синтетические волокна. Соди (Synthetic fibers. Soday Frank J.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 11, 204—205 (англ.)

Перспективы развития синтетич. волокон в США. В ближайшие 5 лет произ-во синтетич. волокон в США будет увеличено до ~567 тыс. *т*, а к 1975 г. оно возрастет до ~ 1 млн. 814 тыс. *т*, в том числе полиакрилонитрильных волокон в 1975 г. будет выпущено 544 тыс. *т*, полиамидных 362 тыс. *т*, полиэфирных 454 тыс. *т* и остальных видов волокон также 454 тыс. *т*.
А. Волохина

48927. Химические продукты для получения синтетических волокон. Холл (Chemicals in the manufacture of synthetic fibres. Hall A. J.), Fibres, 1958, 19, № 1, 5—12 (англ.)

Схемы получения адипиновой к-ты, гексаметилендиамина, капролактама, ω-аминоундекановой к-ты, акрилонитрила, винилхлорида, винилацетата, метилакрилата, винилиденхлорида, тетрафторэтилена, винилиденцианида и терефталевой к-ты.
А. Волохина

48928. Связь между химическим строением и накрашиваемостью синтетических волокон. I, II. Вюрц (Zusammenhänge zwischen Aufbau und färberischem Verhalten synthetische Fasern. I. II. Würz Albrecht), Melliand Textilber., 1955, 36, № 4, 356—360; № 5, 466—469 (нем.)

48929. Синтетические волокна. Чернак (Syntetické vlákna. Černák Viliam), Techn. práca, 1957, 9, № 12, 903—909 (словацк.)

Характеристика развития произ-ва синтетич. волокон. Описаны общие способы получения и переработки полиамидных, полиакрилонитрильных и полиэфирных волокон и их свойства.
Б. Вольфсон

48930. Производство синтетического волокна лавсан в СССР. Конкин А. А., Петухов Б. В., Текстильн. пром-сть, 1958, № 1, 15—16

Схема произ-ва полиэфирного волокна лавсан на эксперим. з-де Всес. н.-и. ин-та искусств. волокна.
А. Волохина

48931. Акрилонитрильные синтетические волокна. Найто, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 10, 15—19 (японск.)

Описаны методы полимеризации акрилонитрила в р-ре и эмульсии с использованием окислительно-восстановительных систем и сухой и мокрый методы формования волокна из полиакрилонитрила (I). Для сухого метода формования используют 25%-ные р-ры I, т-ра прядильного р-ра 80—100°, т-ра воздуха, подаваемого в шахту, 100—125°, диаметр шахты 15 *см*, высота 4 *м*. Скорость приема волокна на первом ролике 80—150 *м/мин*; вытяжку волокна производят при 18°. Конц-ия прядильного р-ра может изменяться в зависимости от степени полимеризации (СП) I. При СП I 360 конц-ия прядильного р-ра 39%, при СП 2600 конц-ия р-ра 14%. Для мокрого прядения используют 14—18%-ные р-ры I в 92—95%-ном диметилформамиде (в качестве р-рителя могут быть использованы также диметилацетамид, этилкарбонат, нитрометан, водн. р-ры тиоцианатов). В качестве осадительной ванны применяют 58—65%-ный водн. р-р диметилформамида. В последующей ванне волокно вытягивают в 3 раза при т-ре 83—100°.
Ким Хван

48932. Новое акрилонитрильное синтетическое волокно «эксланъ». Ногути, Кэмикару эндзинияринг, Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 402—407 (японск.)

Волокно эксланъ (Э) формуют из р-ров полиакрилонитрила в водн. р-ре роданистых солей по мокрому способу. Э имеет уд. в. 1,17, прочность 2,7 *г/денье*, удлинение 33,5%, усадку в кипящей воде 1%. Волокно по свойствам близко к шерсти и хорошо накрашивается. Э устойчив к действию бактерий, разб. неорганич., конц. органич. к-т и слабых щелочей. Э может применяться для текстильных изделий и технич. целей. Приведены марки красителей для крашения Э и условия текстильной переработки.
Ким Хван

48933. Влияние концентрации тетрагидрофурана в осадительной ванне на мокрое прядение раствора поливинилхлорида в тетрагидрофуране. Йосиока (Yoshioka Tamio), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 8, 597—599 (японск.)

Волокно формовали из 15,5%-ного р-ра поливинилхлорида в тетрагидрофуране (I) в осадительную ванну с т-рой 17,8—25° при длине пути нити в ванне 95 *см* с последующей вытяжкой волокна в двух ваннах с т-рой 79 и 87—97° соответственно. Формование проводилось при различной конц-ии I в водн. осадительной ванне. Установлено, что оптимальная конц-ия I в осадительной ванне составляет 12% при т-ре ванны 22,5°.
Ким Кван

48934. Изучение процесса мерсеризации листовой целлюлозы. III. Исследование процесса поглощения щелочи посредством определения давления всплывания. Иути, Оваси, Миямото (Juchi Akira, Owashi Toshiro, Miyamoto Akira), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 2, 89—95 (японск.; рез. англ.)

Исследовалось поглощение щелочи листовой целлюлозой (ЛЦ) в производственных условиях путем определения стандартного давления всплывания образца ЛЦ определенных размеров. Для завершения р-ции мерсеризации ЛЦ требуется довольно длительное время; если р-ция не завершена, это отрицательно отражается на свойствах щел. Ц и получаемой из нее вискозы. За степенью завершения р-ции мерсеризации в процессе поглощения щелочи можно следить, определяя давление всплывания. Тенденция ЛЦ к всплыванию сводится к минимуму при надлежащей скорости заполнения пресса щелочью, которая зависит от качества ЛЦ. Чем выше влажность ЛЦ, тем больше ее тенденция к всплыванию (в пределах влажности 4—14%). Части I, II см. РЖХим, 1957, 49766.
Э. Тукачинская

48935. Исследования скорости седиментации концентрированных вискозных растворов. Клессон, Брун (Sedimentation velocity investigations on concentrated viscose (cellulose xanthate) solutions. Claesson Stig, Bruun Henrik H.), Svensk papperstidn., 1957, 60, № 9, 336—340 (англ.; рез. шведск., нем.)

На ультрацентрифуге Сведберга при числе оборотов 75—800 в 1 сек. были получены кривые седиментации для вискозных р-ров с конц-ией щелочи 1 *моль/л* и целлюлозы 1—8%. Вискозы были приготовлены с меньшим кол-вом CS_2 при ксантогенировании целлюлозы, меньшим содержанием щелочи и при менее интенсивном перемешивании, чем в случае приготовления хороших технич. вискоз. Центрифугирование р-ров проводилось в условиях, при которых ксантогенат целлюлозы, находящийся в р-ре в виде отдельных молекул, не осаждался. Для вискозных р-ров с содержанием целлюлозы 1—5% кол-во осажденных частичек в этих условиях колеблется от 0,5 до 4% от общего кол-ва целлюлозы, находящейся в р-ре. Это указывает на наличие в вискозе частиц, превышающих по величине молекулы ксантогената целлюлозы. Увеличение кол-ва CS_2, взятого при ксантогенирова-

ния, или увеличение времени предсозревания снижает кол-во осаждающейся фракции. Обработка вискозного р-ра ультразвуком в течение непродолжительного времени приводит к аналогичному эффекту. Фильтрация вискозных р-ров через мембранные фильтры Зигмонди не уменьшает кол-во осаждаемых частиц. Было замечено, что наличие частиц зависит от условий растворения ксантогената. В хороших технич. вискозных р-рах таких частиц не обнаружено. Таким методом можно определять качество вискозных р-ров. Ю. Васильев

48936. **Непрерывный метод удаления воздуха из вискозы. Кшистек** (Ciągła metoda odpowietrzania wiskozy. Krzystek Henryk), Przem. włókienniczy, 1957, **11**, № 2, 73—79 (польск.)

Установлено, что непрерывный процесс удаления воздуха из вискозы (В) можно осуществить при высоком разрежении (остаточное давл. 20—30 *мм* рт. ст.) и легком подогреве В (до 40°), в этом случае за 3—7 мин. содержание воздуха в В падает до 0,00—0,05 *мл/л*, а степень зрелости (СЗ) снижается весьма незначительно; или при меньшем вакууме (остаточное давл. 65—85 *мм*) и более высокой т-ре (~ 50°), когда за 3 мин. содержание воздуха падает до 0,00—0,09 *мл/л* (повышение т-ры до 60° не рекомендуется, так как при этом весьма резко уменьшается СЗ). Л. Песин

48937. **Модификация формы волокон. Бёрингер** (Shape of fibres to come. Böhringer), Skinner's Silk and Rayon Res., 1957, **31**, № 7, 728—731 (англ.)

Волокна с поперечным сечением в виде 5-, 6-, 8- и 10-конечной звезды, подковы, дуги, ленты или серпа получают продавливанием прядильной массы через фильеры с фигурными отверстиями. Формы ленты и серпа более пригодны для штапеля. Изменения гладкой внешней поверхности можно достигнуть обработкой разб. р-рами $ZnCl_2$ при ~ 20°, причем степень изменения поверхности зависит от конц-ии р-ра и длительности обработки. Однако следует избегать слишком жесткой обработки, неблагоприятно действующей на прочность волокна. Обработка $ZnCl_2$ придает также бо́льшую устойчивость изделиям в отношении спускания петель, увеличения стабильности вязаных структур при натяжении, ворсовании и т. д. О. Славина

48938. **Определение ксантогенатной серы в вискозе. Фок** (Bestimmung von Xanthogenatschwefel in der Viskose. Fock W.), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 24, 911—912 (нем.)

Предлагается усовершенствование метода определения значения γ-ксантогената целлюлозы в вискозе. Целесообразней вместо мела и CH_3COOH для разложения примесей вискозы пропускать газообразную или добавлять твердую CO_2, не действующую на ксантогенат. Так как при этом т-ра анализируемой пробы несколько понижается, в процессе определения не происходит созревания вискозы, что наблюдается при использовании других методов. После отгонки выделившихся из примесей CS_2 и H_2S ксантогенат титруется в пробе йодометрически. Приводится описание хода анализа и расчет. Для вискоз, не содержащих сульфита, предлагаемый способ проще, быстрей и точней, чем методы Бредэ, Финк, Штан и Матесс. Р. Нейман

48939. **Количественное определение циклогексиламина в осадительной ванне для формования вискозного волокна. Мателл** (Quantitative determination of cyclohexylamine in rayon spin baths. Matell Magnus), Text. Res. J., 1957, **27**, № 12, 993 (англ.)

Методика колич. определения циклогексиламина (I) в осадительной ванне, применяемой для прядения высокопрочного вискозного волокна. 100 *мл* осадительной ванны, содержащей I, вводят в колбу на 500 *мл*, снабженную капельной воронкой и прямым холодильником. После разбавления 100 *мл* воды в колбу добавляют 10 н. р-р NaOH ~ 50 *мл*) и при медленном нагревании отгоняют азеотропную смесь I и воды. Дистиллят в кол-ве 25 *мл* собирают в приемник, содержащий избыток 0,1 н. р-ра HCl. Содержание I определяют обратным титрованием 0,1 н. р-ром NaOH с учетом поправки, найденной из глухого опыта перегонки осадительной ванны того же состава, но не содержащей I. А. Волохина

48940. **Определение содержания ацетильных групп в ацетилцеллюлозе методом окисления бихроматом. Мурата, Огихара** (Murata Kazuyoshi, Ogihara Takoo), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 7, 444—446 (японск.; рез. англ.)

Определение содержания ацетильных групп в ацетилцеллюлозе методом Эберштадта — длительный процесс, трудно поддающийся контролю обычными промышленными способами, несмотря на это он применяется как наиболее точный метод. Содержание целлюлозы в ацетилцеллюлозе может быть легко установлено методом окисления бихроматом, который применяется для определения целлюлозы в хлопке. Этот метод с некоторыми улучшениями считается наиболее быстрым и дающим наиболее точные результаты. Сравниваются стандартные отклонения и точность метода Эберштадта с видоизмененным методом. З. Кринская

48941. **Прядение волокна орлон. 2. Уэлс** («Orlon» from fibre to yarn. 2. Wells Robert A.), Text. Mercury and Argus, 1957, **137**, № 3573, 527—533 (англ.)

Перед текстильной переработкой волокно орлон разрезают на штапельки, которые подвергают термофиксации водяным паром при 0,7 *ати* и 115°. Способность орлона накрашиваться резко изменяется с изменением т-ры термофиксации, поэтому т-ра должна поддерживаться постоянной в пределах 0,5°. Термообработке подвергается 60% всего волокна, 40% волокна оставляется без термообработки; при изготовлении пряжи из смеси обоих типов волокна получается пушистая и объемистая пряжа. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 31019. А. Пакшвер

48942. **Автоматизация в вискозной лаборатории. Трейбер** (Automatisierung im Viskoselaboratorium. Treiber E.), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 14, 524—526 (нем.)

Описано устройство по автоматизации вискозной опытной установки лабор. типа, со щитом контроля и управления, с применением термореле, запорных вентилей, авторегистрирующих приборов. Приведены рисунки и схемы автоматизации отдельных процессов (мерсеризации, измельчения, созревания, сульфидирования, растворения, фильтрации). Д. Кантер

48943. **Пластические свойства поливинилхлоридных волокон. Собуэ, Такахаси** (Sobue Hiroshi, Takahashi Masao), Кабусики кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 125, 383—389; Тойо рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1956, **11**, № 3, 103—108 (японск.; рез. англ.)

48944. **Представления о строении химических волокон. Зиппель** (Die Vorstellungen über den Feinbau der Chemiefasern.— Sippel Arnulf), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1958, **8**, № 1, 24—27 (нем.)

Обзор методов исследования структуры хим. волокон. Библ. 23 назв. Р. Нейман

48945. **Разработка метода определения гидроксильных групп и водородных связей в вискозных волокнах. Чосновская, Северская** (Opracowanie

metody ilosciowego oznaczania grup hydroksylo wych oraz mostrow wodorowych we wloknie, sztucznym wiskozowym. Czosnowska W., Siewierska S.), Przem. wlokienniczy, Bull. Inst. wlokiennictwa, 1954, 8, № 6, 27—28 (польск.)

48946. **Сопоставление структуры поперечного среза вискозного волокна и волокна бемберг. Като** (Kato K.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1956, **11**, № 2, 50—51 (японск.)

48947. **Идентификация синтетических волокон методом хроматографии на бумаге. Кисимото** (Kishimoto S.), Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1954, **9**, № 2, 67—68 (японск.)

48948. **Идентификация различных типов химических волокон. Кох** (Recognition and differentiation of the various types of chemical fibres Koch P. A.), Fibres, 1954, 15, № 12, 405—409 (англ.)

48949. **Современное состояние производства, переработки и потребления волокна волькрилон. Мельмс, Рудольф** (Über den derzeitigen Stand der Herstellung, der Verarbeitung und des Einsatzes von Wolcrylon. Melms Fritz, Rudolph Lothar), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 689—693 (нем.)

Волокно волькрилон выпускается двух типов: с термофиксацией во время вытягивания В1 и без термофиксации В2. В2 подвергается усадке и приобретает повышенное удлинение при пониженной разрывной прочности, оно более пригодно для переработки в смеси с шерстью. Его прочность с петлей 42% вместо 21% у В1. Но потеря прочности в мокром виде для В2 20%, а для В1 только 6%. Приведены микросрезы и кривые нагрузка — удлинение обоих типов волокна, а также основные сведения о переработке их в смеси с шерстью. А. Пакшвер

48950. **Новые данные о применении синтетических волокон в шерстяной промышленности. Тобиш** (Szintetikus anyagok gyapjúipari felhasználásának újabb tapaszalatai. Tobisch Ferenc), Magyar textiltechn., 1955, № 11—12, 425—433, Vita 433—434 (венг.)

48951 К. **Успехи в области искусственных и синтетических волокон. Ред. Пресс** (Man-made fiber progress. Ed. Press J. J. (Ann. New York Acad. Sci., 67, № 11). New York, 1957, pp. 897—982, ill.) (англ.)

48952 К. **Волокнистые материалы. Том 2. Природные, животные и минеральные волокна. Искусственные волокна. Ионеску-Мушчел** (Materiale fibroase. Vol. 2. Fibre naturale, animale şi minerale. Fibre artificiale. Ionescu-Muşcel Iosif. Inst. politechn. Jaşi. Bucureşti, 1956, 714 p. 35 lei. Litogr.) (рум.)

48953 П. **Получение сополимеров акрилонитрила. Утида, Нагао.** [Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся]. Японск. пат. 2998, 20.04.56

Волокно из полиакрилонитрила плохо окрашивается. Сополимеризация акрилонитрила с акриламидом или акриловой к-той приводит к получению сополимера с лучшей накрашиваемостью, но пониженными физ.-мех. свойствами. Предлагается получать 3-компонентные сополимеры акрилонитрила, напр. акрилонитрила с акриламидом или метакриламидом и акриловой, метакриловой или α-хлоракриловой к-той. Полученные сополимеры растворимы в диметилформамиде, диметилацетамиде и других р-рителях для полиакрилонитрила. Напр., сополимер акрилонитрила (85%), акриламида (8%) и акриловой к-ты (7%) растворяют в диметилформамиде и из 15%-ного р-ра формуют волокно в бутиловом спирте. Волокно промывают, сушат, а затем в глицериновой ванне вытягивают в 5 раз. Волокно отбеливают $NaClO_2$ (122,5 *г/л* $NaClO_2$ и 10,3 *г/л* NaOH) **при 60° в течение 10—30 сек. или при 50° 1—2 мин. Волокно хорошо окрашивается.** **Ким Хван**

48954 П. Растворы сополимеров акрилонитрила в N-нитрозопиперидине. Хэм (Composition comprising N-nitrosopiperidine and a copolympor of acrylonitrile. Ham George E.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2769791, 6.11.56

Сополимеры акрилонитрила (70—98 вес.%) и другого мономера (2—30%), напр. винилацетата и других сложных виниловых эфиров монокарбоновых к-т, метилметакрилата, этилакрилата и других эфиров метакриловой и акриловой к-т, метакрилонитрила, винилиденхлорида, этилмалеината, этилфумарата и других эфиров малеиновой и фумаровой к-т, стирола и других виниловых соединений с ароматич. заместителями, винилхлорида и других галоидосодержащих виниловых соединений, винилпиридина и других винило-гетероциклических аминов и другие мономеры, способные к сополимеризации с акрилонитрилом, растворяются в N-нитрозопиперидине; из р-ров этих сополимеров в N-нитрозопиперидине можно формовать волокна по мокрому и сухому способам. В качестве осадительной ванны при мокром прядении можно применять воду, содержащую соли или другие водорастворимые в-ва. А. Волохина

48955 П. Полиамиды из терефталевой кислоты и диаминов, содержащих боковые метильные группы в углеводородной цепи. Магат (Polyamides of terephthalic acid and diamines having methyl substituted hydrocarbon chain. Magat Eugene Edward) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2752328, 26.06.56

Линейный политерефталамид имеет элементарное звено ф-лы —$NHRNHCOC_6H_4CO$—, где R — метилзамещ. насыщ. углеводородная цепь с 6—8 атомами С между амидными группами, причем в боковых цепях может находиться 1 или 2 CH_3-группы в положении 2—5; в R общее число атомов С не превышает разности $10 - m$ (m — число CH_3-групп), а группы NH присоединены к концевым атомам С. Напр., 230 ч. α-метилен-δ-метиладипонитрила в 120 ч. метанола гидрируют в присутствии 2 ч. Pd/C при 70° и давл. 70—140 *кГ/см²* в течение 2 час. После фильтрования и фракционирования получают 2,5-диметиладипонитрил (I) с выходом 96% теоретического, т. кип. 150°/11 *мм*, n^{25} 1,4321. 223 ч. I гидрируют в присутствии 28 ч. скелетного Ca в среде 156 ч. диоксана под давл. 140—210 *кГ/см²* в течение 1 часа при 125°; при фракционировании получают 2,5-диметилгексаметилендиамин (II) с выходом 82% теоретического, т. кип. 112°/20 *мм*, n^{25} 1,4581. Смесь 100 ч. соли II и терефталевой к-ты (III), 0,53 ч. III и 50 ч. *о*-оксидифенила нагревают 30 мин. до 230° при атмосферном давлении, 70 мин. до 285° при атмосферном давлении и 15 мин. до 317°/5 *мм*. Полученный полимер, который имеет приведенную вязкость 0,73, прядут при 295° через фильеру с отверстиями диам. 0,175 *мм* и вытягивают в 4,9 раза при 118°. Полученное волокно имеет прочность 4,7 *г/денье*, начальный модуль 118, усадку (5 мин. в кипящей воде) 6%, сохраняет 50% прочности при 200° и полностью теряет прочность только при 285°. В других примерах в качестве исходных в-в указаны: 2-метилгексаметилендиамин (IV) (получают гидрированием метилфурана с последующим превращением тетрагидрометилфурана в 2-метиладипонитрил действием HCl и NaCN и гидрированием), т. кип. 111°/24 *мм*, n^{25} 1,4568; соль III и IV, т. пл. 267—269°; 3-метилгексаметилендиамин (V) (4-метилциклогексанол окисляют в β-метиладипиновую к-ту, переводят в нитрил через NH_4-соль и гидрируют), т. кип. 103°/13 *мм*, n^{25} 1,4581; соль III и V, т. пл. 256—258°;

3-метилгептаметилендиамин (VI), из изобутилена и акрилонитрила получают 5-метил-5-гексеннитрил, переводят в 6-формил-5-метилгексаннитрил действием CO и H_2 и обрабатывают NH_3 и H_2), т. кип. 120°/19 *мм*, n^{25} 1,4599; 4-метилоктаметилендиамин (VII); диметиловый эфир β-метиладипиновой к-ты гидрируют. Полученный 3-метилгексан-1,6-диол (т. кип. 128°/415 *мм*, n^{25} 1,4535) переводят в дибромид (т. кип. 114°/8 *мм*) действием HBr и далее в α-метилсуберонитрил (т. кип. 141°/1,5 *мм*) действием NaCN. Гидрированием динитрила получают VII, т. кип. 111°/6 *мм*, соль III и VII, т. пл. > 230°; 3-неопентилгептаметилендиамин (получен аналогично VI из диизобутилена и акрилонитрила), т. кип. 103°/1,5 *мм*, n^{25} 1,4609; 2,5-диметилгептаметилендиамин (VIII) (получен аналогично VI из изобутилена и метакрилонитрила), т. кип. 101°/4 *мм*, n^{25} 1,4589, соль VIII и III, т. пл. 273—274°; 5-метил-1,9-нонандиамин; 3-метилпентаметилендиамин, т. кип. 97°/27 *мм*, n^{25} 1,4569. А. Казакова

48956 П. Способ производства синтетического штапельного волокна из полиакрилонитрила. Кресуэлл (Sätt att framställa syntetiska stapelfibrer av polyakrylnitril. Cresswell A.) [American Cyanamid Co.]. Швед. пат. 157948, 26.02.57

Сополимер, состоящий на ⩾85% из акрилонитрила (I) и винильного соединения, напр. акриламида (II), метакрилата, CH_2=$CHCH_2OH$ и т. д., и имеющий мол. в. 35 000—300 000, растворяют в конц. водн. р-рах тиоцианатов (напр., KNCS), нагревают до 60—100° и выпрядают в водной ванне при ⩽10° (лучше при т-ре от −15° до +5°). Полученные нити вытягивают на ⩾100% (преимущественно на 300—2000%) при 70—110° (лучше при 90—100°) в присутствии влаги между вальцами, из которых последующий вращается с большей линейной скоростью, чем предыдущий. Затем волокно, содержащее 13—75% (лучше 40—75%) влаги, режут и сушат при 50—100° в токе воздуха на ленте транспортера; при этом волокно приобретает хороший завиток. Из 792 вес. ч. I, 914 вес. ч. 9,64%-ного р-ра II в 8774 вес. ч. воды в присутствии 16 вес. ч. $Na_2S_2O_5$ и 16 вес. ч. $(NH_4)_2S_2O_8$ получают сополимер (2 часа, 40°). 7 вес. ч. сополимера растворяют в 93 вес. ч. 50%-ного р-ра KNCS. Подогретый до 60° р-р выпрядают в ванне при 3°, подавая р-р со скоростью 6,86 *г/мин*. Нить вытягивают в пространстве между тремя вальцами сначала на 100—150%, а затем в водн. ванне при 98—99° на 383%, режут, обрабатывают 1%-ным р-ром H_2O_2 при ~50° и сушат в токе воздуха при 68°. Качество завитка нити зависит от ее исходной влажности; лучшие результаты получены при 40,5—68,4%-ной влажности нити. В. Дашунин

48957 П. Изготовление синтетических волокон. Катаяма, Камбара (Katayama Masamichi, Kambara Shu) [Нихон босэки кабусики кайся]. Японск. пат. 511, 29.01.55

Сополимеризацию CH_2=CHCN и CH_2=$CHOOCCH_3$ (мол. соотношение 90 : 10) проводят в пятикратном по весу кол-ве воды, содержащей 2% $K_2S_2O_8$ в течение 1 часа при 70—75°. 1 ч. полученного продукта смешивают с 9 ч. $HCON(CH_3)_2$ при т-ре от −0,5° до +45°, выпрядают в бутанол при т-ре от −0,5° до +35°, вытягивают на 20—30% при ~20° и подвергают обычной термообработке. Э. Тукачинская

48958 П. Способ мокрого прядения синтетических волокон. Нагао, Сакасиро, Фудзиками (Nagao Hideo et al.) [Тэйкоку дзиндзо кэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 264, 22.01.55

15%-ный р-р сополимера CH_2=CCl_2 и CH_2=CHCN (60 : 40) в ацетоне выпрядают в насыщ. р-р NaCl при 25° со скоростью 12 *м/мин*. Волокна промывают водой, сушат при 140°, вытягивают в 5 раз в глицериновой ванне при 120°, затем сушат при натяжении в горячем воздухе (120°). Прочность полученных волокон 3,98 *г/денье*; удлинение 16,5%. Э. Тукачинская

48959 П. Обработка волокон. Йонэсава. Японск. пат. 1448, 3.03.55

Искусственные и хлопковые волокна для повышения прочности и устойчивости к гниению обрабатывают расплавом полиамидов, полистирола или полиэтилена. Это особенно важно для нитей, применяемых в произ-ве парусов, рыболовных сетей, шлангов и пряжи для обуви. Напр., волокно обрабатывают следующим составом: 15 ч. найлона, 85 ч. 80—90%-ного фенола и 0,002 ч. дифенилизанидин при 40—50° 5—6 мин. Затем волокно отжимают, высушивают и обрабатывают вторым составом: 95 ч. полиэтилена, 4,5 ч. красителя «японская земля» (из растения катеху) (7%-ный р-р) и 0,5 ч. дибензилфенола. Последний применяется для повышения светостойкости. Волокно отжимают, высушивают и обрабатывают антистатич. реагентами. Затем волокно вытягивают при нагревании, при этом поверхностная пленка на волокне становится равномерной. Вес нити повышается на 30%, прочность к трению на 50%. Волокно выпускается под названием «эвилон». Ким Хван

48960 П. Получение ацетата целлюлозы путем ацетилирования в паровой фазе. Такаги, Мацунами (Takagi Takeo, Matsunami Naohiko) [Хигасикуни рэён кабусики кайся]. Японск. пат. 4294, 15.07.54

100 *г* хлопка погружают на 30 мин. в 0,06 н. H_2SO_4, споласкивают и сушат на воздухе до достижения веса 140 *г*. Полученный продукт обрабатывают в реакционной камере смесью паров $(CH_3CO)_2O$ и CH_2=C=O (1 : 5) в течение 3 час. при 30°. Получают продукт со степенью ацетилирования 50% и прочностью в сухом состоянии 2,8 *г/денье*. Э. Тукачинская

48961 П. Придание водоотталкивающих свойств волокнам и текстильным изделиям. Аренс (Verfahren zum Wasserabweisendmachen von organischem oder anorganischem Fasermaterial oder daraus hergestellten Textilien. Arens Hugo) [Th. Goldschmidt A.-G.]. Пат. ФРГ 958465, 21.02.57

Можно придать водоотталкивающие свойства волокнам любого происхождения, обрабатывая их кремнийорганич. соединениями. Кремнийорганич. соединение растворяют в спирте с добавкой мочевины с медленным разбавлением водой. Так, напр., 1 ч. метилтриэтоксисилана разбавляют 1 ч. безводн. C_2H_5OH, добавляют 0,5 *г*. мочевины и смесь осторожно разбавляют водой до растворения мочевины. После этого смесь разбавляют водой в любом отношении или вливают в воду, до содержания силоксана 1—10%. В этот р-р вносят вискозное штапельное или другое волокно и нагревают 15 мин. до кипения. После отжима волокно сушат при 100—105°. Водоотталкивающие свойства сохраняются даже после 10-кратной обработки водой. Набухание штапельного волокна в воде снижается с 90—100% до 65—70%. А. Пакшвер

48962 П. Аппарат для обработки вязких, тестообразных, зернистых или волокнистых масс. Хейм (Vorrichtung zum Behandeln von zähflüssigen, teigigen, körnigen oder faserigen Massen. Heim Hermann). Пат. ФРГ 963688, 9.05.57

Описана конструкция аппарата для механич. измельчения, хим. обработки, растворения или сушки вязких, пластичных, зернистых масс, а также для непрерывного размешивания вязких масс, напр. вискозы для искусств. волокна. Аппарат состоит из барабана для непрерывной загрузки обрабатываемой массы и двух групп повернутых одна к другой лопастей, расположенных по длине барабана. Слой массы между каждой последующей парой совместно работающих лопастей все более сжимается в направлении от загрузочного

к выходному концу барабана. Толщина лопастей уменьшается в том же направлении. Для предсозревания щел. целлюлозы целесообразно применять аппарат, барабан которого имеет 3 зоны различного диаметра соответственно уменьшению объема массы. Предусмотрена также возможность охлаждения и обогрева. Аппарат может иметь различное число зон и применим для проведения различных хим. р-ций. Приложено 17 рисунков деталей аппарата. Р. Нейман

См. также: Полиэтилен 48693—46896. Полипропилен 48699. Полиамиды 48715. Структура полиамидов 49182. Структура ацетилцеллюлозы 49180. Структура полиэтиленового волокна 49183. Созревание вискозы 49226. Обработка волокна 49051. Св-ва волокон 49067, 49184. Применение волокна 48790

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

48963. **Развитие целлюлозного производства. Грехэм** (Developments in cellulose production. Graham A.), Paper Making, 1956, 75, № 3, 35—36 (англ.)

48964. **Научно-техническая конференция по вопросу производства полуцеллюлоз, целлюлоз с высоким выходом и полухимических масс. Моджеевский** (Konferencja na temat «Masy półchemiczne i wysoko wydajne». Modrzejewski K.), Przegl. papiern., 1957, 13, № 11, 321—324 (польск.)

48965. **Необходимость создания исследовательских групп на целлюлозных заводах и бумажных фабриках и важность этих групп для внедрения новой техники. Опреску** (Necesitatea unor grupe de cercetare în fabricile de celuloză şi hîrtie şi importanţa lor pentru introducerea tehnicii noi. Oprescu Gh.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 4, 113—114 (рум.)

48966. **Вода в целлюлозной промышленности. Кадзино**, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, 7, № 10, 38—40 (японск.)

О качестве воды при произ-ве вискозной целлюлозы, целлюлозы для бумажного произ-ва, об использовании оборотных вод и хим. реагентов из сточных вод. А. Х.

48967. **Влияние микроорганизмов на древесную массу. Браунинг** (Practical aspects of the effects of micro-organisms on groundwood pulp. Browning B. H.), World's Paper Trade Rev., 1958, 149, № 4, 287—288, 290, 292, 294 (англ.)

Исследовано влияние предохраняющих в-в и продолжительности хранения (свыше нескольких месяцев) на качество древесной массы. При хранении прочность и садкость массы меняются незначительно, продавливающее усилие падает, обработанная масса сохраняет механич. свойства лучше, чем необработанная. Использование зараженной массы при произ-ве бумаги вызывает появление пятен в готовом листе бумаги из-за плохого измельчения частиц красной гнили и других дефектов как в мокрой, так и в сушильной части бумажной машины. Описаны различные способы, способствующие измельчению зараженной массы. Добавление смачивающих средств не дало успешных результатов. Щел. добавки несколько улучшают размол. Е. Гурвич

48968. **Физико-химические изменения древесины во время пропаривания. Гонет** (Zmiany fizykochemiczne drewna w czasie parzenia. Gonet Bolesław), Przem. drzewny, 1957, 8, № 7, 18—20 (польск.)

Дана характеристика гидротермич. обработки древесины; описано ее влияние на физ.-хим. свойства древесины. Я. Штейнберг

48969. **Древесная кора и ее свойства. Житков А. В.**, Бум. пром-сть, 1958, № 2, 4—6

Кол-во коры (К), снятой с 1 пл. $м^3$ древесины (Д) ели сплавной, в зависимости от влажности, изменяется от 55 до 120 *кг*, ели несплавной от 32 до 65 *кг*, соответственно у сосны 75—153 *кг*, 36—78 *кг*. Приведены данные о высыхании коры Д, механич. свойствах К, ее калорийности, хим. составе и газификации. Часть экстрактивных в-в К при сплаве переходит в периферийные слои Д и затрудняет ее провар при выработке сульфитной целлюлозы. При нахождении Д в воде в течение 16 недель процент непровара возрастает до 21,6. А. Хованская

48970. **Зависимость качества целлюлозы от сырья. Уэлвуд** (Pulp quality and the forester. Wellwood R. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 2, 89—91; Canad. Pulp and Paper Ind., 1957, 10, № 3, 40, 42, 44, 48 (англ.)

Обсуждены вопросы качества древесины, удовлетворяющего требованиям произ-ва целлюлозы. Особое внимание уделяется структуре, возрасту древесины, а также значению селекции и роли лесничего в улучшении качества древесины. М. Чочиева

48971. **Влияние явлений отмирания на химические свойства древесины белой березы. Таймелл** (Effect of birch dieback on the chemical properties of white birch wood. Timell T. E.), Pupl and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 1, 97—99 (англ.)

Изучены состав и свойства заболони и ядра у образцов древесины березы (*Betula papyrifera*, Marsh.) в различных стадиях поражения. Ядро было менее разрушено, чем заболонь. Содержание α-целлюлозы, лигнина, пентозанов, уронового ангидрида, в-в, растворимых в щелочи, степень полимеризации целлюлозы у пораженной древесины были того же порядка, что и у здоровой. Это подтверждается выходом и качеством целлюлозы, полученной из пораженной древесины. Пораженная (dieback) древесина белой березы пригодна для варки целлюлозы. М. Чочиева

48972. **Целлюлозная и бумажная компания в нефтяном районе (Восточный Техас). Скривенс** (East Texas Pulp and Paper Company in the midst of oil country. Scrivens Donald B.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, 19, № 11, 44—46, 48, 52, 54, 56, 58, 62, 64, 66 (англ.)

Приведены данные о сырьевых возможностях з-да East Texas Pulp and Paper Co., способах произ-ва целлюлозы, последующих стадиях обработки целлюлозы, о произ-ве бумаги и оборудовании. М. Чочиева

48973. **О волокнистых материалах и их применении в производстве бумаги. Вурц** (Grundlegendes über Faserstoffe und ihre Anwendung zur Papierherstellung Wurz Otto), Das Papier, 1957, 11, № 23-24, 571—576 (нем.)

48974. **Переработка лиственной древесины, в частности бука, во Франции. Мархлевская-Шраерова** (Przerób papierówki liściastej, a w szczególności buka we Francji. (Wrażenia z podróży służbowej). Marchlewska-Szrajerowa J.), Przegl. papiern., 1957, 13, № 9, 263—267 (польск.)

Приведены данные об использовании лиственной древесины в бумажной пром-сти Франции. Дана общая характеристика французской бумажной пром-сти и з-да вискозной целлюлозы из бука. Я. Штейнберг

48975. **Березовая древесина как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности. Май** (Drewno brzozy jako surowiec dla przemysłu celulozowo-papierniczego. Maj Janusz), Przegl. papiern., 1957, 13, № 5, 136—139 (польск.)

Обзор (строение, хим. состав, особенности переработки сульфитным, сульфатным и полухим. способами). Библ. 17 назв. Я. Штейнберг

48976. **Солома — неиспользованное национальное богатство. Тирье** (La paille — richesse nationale

inexploitée. Thiriet A.), Papeterie, 1957, 79, № 12, 845, 847—849, 851, 853, 855, 857 (франц.)

Отмечено, что наряду с 15 млн. *т* ежегодно добываемой древесины всех видов на полях Франции остается ежегодно 20 млн. *т* соломы, сжигаемой на полях. Половина этого кол-ва соломы может дать 6,7 млн. *т* картона или оберточной бумаги или 4—5 млн. *т* писчей и печатной бумаги, покрывая потребность в целлюлозе в течение ближайших 20 лет. Ю. Вендельштейн

48977. **Камыш (*Phragmites communis*) как сырье для бумажной промышленности и его заготовки в дельте Дуная. Барбаск** (Stuful (Phragmites communis) ca materie primă pentru industria hîrtiei şi exploatarea lui în Delta Dunării. Barbasch S.), Celuloza şi hîrtie, 1957, 6, № 11, 380—390 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Даны рекомендации по организации уборки и заготовки камыша для бумажного произ-ва. Приведен хим. состав камыша, физ.-мех. характеристики целлюлозы и бумаги из него. Сделан вывод, что камыш можно считать основным сырьем для бумажной пром-сти. Из резюме автора

48978. **Местное целлюлозное сырье для производства целлюлозы, бумаги и картона. Часть XXVII. Оберточные бумаги из *Pinus longifolia* Roxb. Бхат, Сингх. Часть XXVIII. Оберточная бумага из эвкалипта *Eucalyptus grobulus* Labill. Бхат, Гупта, Капур. Часть XXIX. Предварительная обработка цельной багассы для производства бумаги дешевых сортов. Бхат, Джаспал, Гупта** (Indigenous cellulosic raw materials for the production of pulp, paper and board. Part XXVII Wrapping papers from chir. (*Pinus longifolia* Roxb.), of twisted grain. Bhat R. V., Singh Man Mohan. Part XXVIII. Wrapping papers from blue gum (*Eucalyptus Globulus* Labill). Bhat R. V., Gupta P. R., Kapur R. L. Part XXIX Pretreatment of whole bagasse for cheap grade paper manufacture. Bhat R. V., Jaspal Narendra S., Gupta P. R.), Indian Forester, 1955, 81, № 12, 765—773; Indian Pulp and Paper, 1955, 10, № 6, 307—311; Indian Forester, 1956, 82, № 10, 514—521; Indian pulp and Paper 1956, 10, № 8, 387—394 (англ.)

XXVII. Приведены результаты лабор. и полузаводских опытов по получению целлюлозы (Ц) сульфатным способом из *P. longifolia* Roxb. для оберточных бумаг. Средняя длина волокна 4,79 *мм*. Механич. свойства бумаг (Б), полученных из смеси сульфатной Ц (70%) и древесной массы (30%) из *P. longifolia* Roxb. или смеси сульфатной Ц (69%) и натронной Ц (31%) из багассы, более низкие, чем у Б, полученных только из одной сульфатной Ц *P. longifolia*. М. Чочиева

XXVIII. При лабор. опытах получения Ц из эвкалипта (*Eucalyptus globulus* Labill.) по сульфатному способу выход Ц, годной для оберточной Б, 58,2—65,5%, по натронному способу — до 74,7%. При полузаводских опытах получена светло-коричневая, хорошо проваренная Ц с выходом 57,9%. Оберточная Б из 100% эвкалиптовой Ц обладала удовлетворительной крепостью. При произ-ве оберточной Б на бумагоделательных машинах в бумажную массу необходимо добавлять соответствующее кол-во длинноволокнистой Ц.

XXIX. При получении Ц для произ-ва Б хорошего качества из багассы сахарного тростника удаляют сердцевину, но Ц для дешевых сортов, писчей и печатной, получают из цельной багассы (ЦБ) без удаления сердцевины. Выход беленой Ц возрастает при этом с 32,5 до 51% от веса ЦБ. Приведены результаты лабор. и полузаводских опытов по предварительной обработке ЦБ, варкам по сульфатному и натронному способам, отбелке полученной Ц и изготовлению Б. Предварительная обработка ЦБ водой при 110° в течение 1 часа способствует достижению лучших результатов и в процессе варки и при изготовлении Б. Даны характеристики Ц и Б. При небольшом расходе отбеливающих средств получена Ц удовлетворительной белизны. Добавление бамбуковой Ц к бумажной массе улучшает внешний вид и гриф Б. Светонепроницаемость Б улучшают добавкой в композицию древесной массы. Ч. XXVI см. РЖХим, 1957, 46332. В. Высотская

48979. **Помощь Советского Союза по производству сульфитной целлюлозы. Опреску, Бакк** (Contribuţii sovietice în tehnologia celulozei sulfit. Oprescu Gh., Bakk A.), Celuloza şi hîrtie, 1957, 6, № 11, 365—375 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

48980. **Изучение механизма варки древесины. XI. О количестве В-групп и их реакционной способности с тиогликолевой кислотой. XII. Природа слабых кислотных групп лигносульфоновой кислоты. XIII. Фенольные гидроксильные группы лигносульфоновой кислоты. XIV. УФ-спектр абсорбции, фенольные гидроксильные группы и карбоксильные группы тиолигнина. Микава, Сато, Такасаки, Эбисава** (Studies on the cooking mechanism of wood. XI. On the amount of B-group, and the reactivity with thioglycolic acid. XII. On the nature of the weakly acidic group of lignosulphonic acid. XIII. On the phenolic hydroxyl group of lignosulphonic acid. XIV. On the UV-absorption spectrum, phenolic hydroxyl group and carboxyl group of thiolignin. Mikawa Hiroshi Sato Koichiro, Takasaki Chizuko, Ebisawa Kiyo). Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 9, 649—660; 1956, 29, № 2, 245—258 (англ.)

XI. Сульфонируемые группы лигнина (Л) состоят из различных функциональных групп: X, Z и B. Первые две сульфонируются даже при нейтр. pH; B-группы, сульфонирующиеся при низких pH, рассматриваются как группы Л, связанные эфирными или глюкозидными связями (или другими видами гидролизуемых связей) с углеводами древесины или другими составными частями Л. Исследование показало реакционную способность B-групп в отношении тиогликолевой к-ты. Общее кол-во сульфонирующихся групп Л $\sim 0{,}6/CH_3O$; соответственно кол-во B-групп $0{,}3$—$0{,}35/CH_3O$. Более высокие значения S/CH_3O, публикуемые в литературе, объясняются присутствием некислотной «избыточной серы». Ю. Вендельштейн

XII. Природа слабых кислотных групп лигносульфоновых к-т была изучена путем кондуктометрич. и потенциометрич. титрования и исследования УФ-спектров поглощения их р-ров. Эти группы могут относиться к карбоксильным или фенольным OH-группам. α-Лигносульфоновую к-ту (I) из древесины сосны ($S/CH_3O = 0{,}44$) метилировали CH_2N_2, все слабокислые группы в ней исчезали. После гидролиза в мягких условиях (1 н. NaOH, 30°, 48—72 часа в токе N_2) они регенерируются на 50%. УФ-спектры поглощения метилированной I в щел. и нейтр. средах одинаково, что указывает на отсутствие свободных фенольных OH-групп. Те же результаты получены после метилирования диметилсульфатом, а также при исследовании этим способом I, полученной при варке буковой и березовой древесины. Определение разности УФ-спектров поглощения свободной I и ее спектров в присутствии различных кол-в щелочи по Аулин-Эрдтману (Aulin-Erdtman G., Svensk Papperstidn., 1952, 55, 745; РЖХим, 1954, 39526; 1955, 16627) показало резкий максимум в области 300 *мμ*, что указывает на происходящую ионизацию кислых фенольных OH-групп. Для исключения возможности образования части COOH в результате окисления в процессе выделения I она была получена из березовой древесины без щел. обработок. Этот препарат также содержал некоторое кол-во слабых кислотных групп. Согласно анализам, I содержит одну COOH-группу на 8—9 CH_3O-

групп и приблизительно столько же или меньше фенольных ОН-групп, которые могут быть оттитрованы кондуктометрически. Е. Каверзнева

XIII. При помощи кондуктометрич. титрования и изучения УФ-спектров установлено, что в Л in situ содержатся фенольные гидроксильные группы 2 типов в соотношении 1 : 1 и в кол-ве одной на 5—6 OCH_3-групп. Такие же два типа фенольных ОН-групп были найдены в низко сульфированной **I**. В свежеполученной I соотношение типа I к типу II было 3 : 7. Для установления структуры этих 2 типов фенольных ОН-групп синтезирован ряд модельных в-в типа I, строение которых определялось при помощи УФ-спектров и кондуктометрич. титрования, в 30—50%-ном водн. спирте. С. Якушкина

XIV. Изучен УФ-спектр тиолигнина (**II**) диффузный характер которого объяснен наличием в **II** СО-групп, двойной связи, сопряженной с ядром, и СООН-групп, связанных с ядром. Восстановление **II** над скелетным Ni и Pd/C дает продукт, спектр которого близок природному Л и диоксан-Л. Определение кол-в фенольных гидроксилов (ФГ) и карбоксилов (КГ) проведено следующим путем: II обработали CH_2N_2, после определения OCH_3-групп, метилированный **II** гидролизовали 1 н. КОН и вновь определяли процент OCH_3-групп. Показано, что в **II** 0,4 ФГ и 0,18 КГ приходится на один метоксил. **II** выделен из щелока, полученного при варке древесины сосны (*Picea jezoensis*) со щелоком 20%-ной сульфидности, содержащим 4% активной щелочи. См. также РЖХим, 1956, 10016. А. Юркевич

48981. **Влияние инактивации лигнина и термической обработки лигносульфонатов на их кислотный состав. Цыпкина М. Н., Жигиржи Л. Г., Севастьянова З. В.**, Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 42, 5—14

При варке целлюлозы с варочной к-той и с водн. р-рами SO_2 при т-ре, не превышающей 115°, образуются лигносульфоновые к-ты, в которых вся сера связана в виде сильнокислых сульфоксильных групп SO_3H. Бо́льшая часть этих групп характеризуется константой диссоциации $K = 10^{-1}$ и меньшая — константами диссоциации $K = 10^{-2}$ и 10^{-3}. Инактивация лигнина при помощи водн. предгидролиза химически изменяет лигнин, а именно конденсирует его с образованием С—С-связей. В результате этого при последующих ступенчатых низкотемпературных сульфитных варках происходит разрыв этих связей с образованием обнаруживаемых в лигносульфонатах сильнокислых групп СООН с константами диссоциации $K = 10^{-2}$ и 10^{-3}. В лигносульфоновых к-тах, полученных при варках в тех же условиях нормальной, не инактивированной древесины, эти группы отсутствуют. При высокой т-ре варки лигносульфоновые к-ты, содержащие СООН-группы, декарбоксилируются и отщепляется часть сульфоксильных групп в виде ионов SO_4^{2-}, чем видимо, объясняется появление в щелоках ионов SO_4^{2-} при переходе от жестких к мягким целлюлозам. В лигносульфонатах при этом происходят перегруппировки, в результате которых кислотность остаточных групп SO_3H снижается. При длительном нагревании из состава лигносульфоновых к-т могут полностью исчезнуть наиболее кислые группы SO_3H и остаться сульфоноксильные группы с константами диссоциации $K = 10^{-2}$ и 10^{-3}. Появление ионов SO_4^{2-} в щелоках при переходе от жестких к мягким целлюлозам, по-видимому, в значительной степени обусловлено отщеплением от лигносульфонатов части сульфоксидных групп. А. Хованская

48982. **О различной растворимости твердых лигносульфонатов при сульфитной варке целлюлозы. Розенбергер Н. А.** (Über verschiedene Löslichkeiten der festen Lignosulfonate bei der Sulfitko Chung des Holzes. **Rosenberger N. A.**), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 12, 361—364 (нем.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 34619. А. Закощиков

48983. **О некоторых особенностях химического процесса моносульфитной варки древесины. Розенбергер Н. А., Напханенко З. С., Карпова Е. В.**, Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 42, 15—28

Изучен процесс моносульфатной варки на 2 видах древесины (ели и березы) в отношении продолжительности варки, кол-ва Na_2SO_3 в варочном р-ре и нейтр. солей. А. Х.

48984. **Сульфитная варка западного хемлока, бальзамической ели и ели. Серениус** (Sulphite pulping of western hemlock, balsam and spruce. **Serenius Rolf**), Canad. Pulp and Paper Ind., 1956, 9, № 6, 51; Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, 57, № 9, 133—137 (англ.)

Приведены сравнительные данные по варочному режиму, содержанию отходов сортирования, выходам, прочности целлюлозы, перманганатным числам. Для каждого образца показано существование «критического» перманганатного числа (14—16), при котором происходят изменения в прочности и выходе целлюлозы. Полученные результаты имеют практич. значение для выбора оптимальных условий варки древесины этих пород. М. Чочиева

48985. **Сульфитная варка с аммониевым основанием. Гриффи** (Ammonia-base sulphite pulping. **Griffee D. G.**), Pulp and Paper Mag. Canada, 1957, 58, № 11, 169—172 (англ.)

48986. **Варка сульфатной целлюлозы из лиственницы. Гугнин Ю. А.**, Бум. пром-сть, 1958, № 2, 17—18

Предложен следующий режим варки: загрузка котла щепой при дав. 9 *ат* 10 мин.; разбивание скопления щепы струей пара давл. 4 *ат*; конц-ия щелока 70—75 *г/л* Na_2O при сульфидности 25—30%; заварка 3 часа; варка $\leqslant$20 мин. В 1-й час т-ра повышается до 140—145°; в последние 2 часа до 170° (стоянка на конечной т-ре необязательна); выход целлюлозы из 1 $м^3$ варочного котла $\sim$ 90 *кг*. А. Хованская

48987. **К вопросу о химизме натронной и сульфатной варки целлюлозы. Карливан В. П., Одинцов П. Н.**, Тр. Ин-та лесохоз. проблем, АН ЛатвССР, 1957, 12, 113—122

Для изучения химизма натронной и сульфатных варок исследованы изменения лигнина (Л) в этих процессах. Препараты Л выделяли подкислением щелоков от фракционных варок 12%-ной HCl до слабо кислой р-ции. Выпадающий осадок был светло-коричневого цвета для начальных стадий и темно-коричневого для конечных. Отделение осадка от р-ра и его промывку производили в центрифуге. Наибольший выход Л (83,4%) получен из натронных щелоков, наименьший (39,3%) — из щелоков, полученных варкой с гидросульфидом Na и NaOH. При длительной варке выход Л снижается вследствие распада части Л. Содержание Л Класона в выделяемом Л возрастает по мере течения варки. Содержание S в тио-Л (Л-сульфатных варок) возрастает с углублением варочного процесса. Содержание карбонильных групп — в особенности при сульфатной и гидросульфидной варках, уменьшается. Л из щелока содержит меньше метоксилов, чем остаточный Л в твердой фазе. Выход ванилина на 2—3% ниже, чем из Л соответствующих фракций твердых остатков. В процессе варки, особенно щелочных, возрастает содержание кислых групп (фенольных). Спирторастворимая часть Л содержит больше Л Класона и кислых гидроксильных групп по сравнению с не-

растворимым в спирте Л, которому принадлежат главным образом карбоксильные и карбонильные группы.
А. Хованская

48988. Изменение лигнина в древесине под действием натронных и сульфатных щелоков. Карливан В. П., Одинцов П. Н. Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1957, 12, 101—112

Образцы сосновой древесины в виде древесной муки подвергали шести последовательным обработкам р-рами NaOH и сульфатного варочного щелока; в случае варки с гидросульфидом Na таких обработок было восемь. При каждой последующей варке время подъема т-ры до 150° составляло 45—65 мин. Время варок при 150° для различных фракций было различным, увеличиваясь для последней фракции до 8 час. В натронном щелоке лигнин (Л) растворяется медленнее, чем в р-рах, содержащих Na_2S. Выход целлюлозы увеличивается с увеличением сульфидности варочного щелока. При щелочной обработке древесины в Л возрастает содержание кислых групп (карбоксильных и фенольных гидроксильных), обусловливающих кислотные свойства Л. Содержание кислых групп в Л остатков натронной, сульфатной или гидросульфидной варок примерно одинаково. Метоксильные группы Л в твердой фазе частично омыляются, что приводит к дополнительному образованию фенолятов, способствующих переводу Л в р-р. При сульфатных варках происходит наиболее энергичное отщепление метоксилов. Присоединение S при сульфатной варке и обработке р-ром NaHS происходит ступенчато, причем в начале варки растворяется Л с меньшим содержанием S, чем в конце варки. В процессе варок происходит конденсация Л и омыление метоксильных групп, в связи с чем снижается выход ванилина из Л твердых остатков.
Из резюме авторов

48989. Завод полуцеллюлозы Hinde and Dauch's Paper Co. в Трентоне. Островский (H and D's new Canadian semi-chem pulp mill in Trenton. Ostrowski Henry I.), Paper Trade J., 1954, **141**, № 43, 28—32 (англ.)

Целлюлозный з-д в Трентоне, работающий на соломе, переоборудован для произ-ва полуцеллюлозы из лиственной древесины. Полуцеллюлозу намечено использовать для среднего слоя гофрированного картона. В результате переоборудования з-да на непрерывный процесс произ-ва, включая и варку, экономится рабочая сила и повышается производительность на 50%. Приведена технологич. схема нового з-да и описаны проведенные работы по реконструкции. С. И.

48990. Получение сульфитных древесных полуцеллюлоз. Розенбергер Н. А. В сб.: Автоматика и новая технол. в произ-ве сульфитн. целлюлозы. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 61—77

Получены полуцеллюлозы (ПЦ) различными способами и приведены схема непрерывного процесса произ-ва бисульфитной еловой ПЦ, схема произ-ва сульфитной ПЦ и схемы регенерации NH_3 и SO_2; Na и SO_2 из отработанных щелоков. Отмечается преимущество катионообменного способа перед карбонизационным при регенерации сульфита Na и аммония. Сделан вывод, что ПЦ могут быть получены из всех древесных пород — хвойных, лиственных и из смеси этих пород бисульфитным к кислым сульфитным способами. Бисульфитная ПЦ с выходом 65% имеет высокую механич. прочность. ПЦ, сваренная кислым сульфитным способом, также обладает хорошими механич. показателями. Оба вида этих ПЦ могут быть применены для замены небеленой целлюлозы в различных видах бумаги и картона.
А. Хованская

48991. Влияние химической и анатомической структуры соломы злаковых на варку. Лендьел (Vplyv chemickej a anatomickej štruktúry na varenie obilnej slamy. Lengyel P.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 12, 265—267 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Сравниваются содержание целлюлозы (Ц) в различном сырье и соломе и характеристики бумаг, полученных из Ц различных частей соломы (стебель, листья, узлы). В зависимости от уд. поверхности разного сырья предлагается технология получения Ц. Выбор варочного р-ра определяется зольностью и содержанием SiO_2. Рассмотрена эмпирич. ф-ла для расчета состава варочного р-ра.
Из резюме автора

48992. Получение полуцеллюлозы и химической древесной массы из березовой щепы. Коротков В. С., Третьякова В. Ю., Бум. пром-сть, 1958, № 2, 14—17

При произ-ве полуцеллюлозы (ПЦ) из березовой щепы для лучшей ее пропитки в котле на 30 мин. создают вакуум 600 *мм* рт. ст., а затем закачивают р-р моносульфата; гидромодуль 1 : 4. Варка при 170° 1—3 часа. Размол ПЦ на гидрофайнере. ПЦ из березовой древесины имеет высокие механич. показатели и высокую белизну. Выход на 20—25% выше, чем сульфатной целлюлозы из хвойных пород. Оптимальный режим варки для получения хим. древесной массы: конц-ия варочного р-ра моносульфата 35—40 *г/л* в пересчете на Na_2CO_3; pH 10—11: соотношение Na_2SO_3 к Na_2CO_3 изменяется от 4 : 1 до 5 : 1; вакуум 600—700 *мм* рт. ст. или пропарка при 3 *ат* 30 мин.; подъем т-ры до 170° 1 час., стоянка при 170° 1 час; выход массы 81—85%.
А. Хованская

48993. Варка лиственной древесины и соломы на целлюлозу с гидротропными растворами. Громов В. С., Одинцов П. Н. Тр. И-та лесохоз. проблем. АН ЛатССР, 1957, **12**, 63—78

Отмечено, что древесина хвойных труднее поддается делигнификации при варке с гидротропными р-рами, чем лиственных и что кол-во сахаров в гидротропном р-ре достигает 9—13% от веса древесины, взятой на варку. См. также РЖХим, 1958, 3277
А. Х.

48994. Процесс гидротропной варки осиновой древесины и влияние на него различных факторов. Громов В. С., Одинцов П. Н., Тр. Ин-та лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, 1957, **12**, 79—90

Проведены варки осиновой древесины (Д) с изменением конц-ии гидротропной соли (ксилолсульфоната натрия) в пределах (10—40%), т-ры (100, 120, 130, 140, 150, 160°), времени (0,5; 1, 2, 3, 4, 5, 6 час.) и pH (2; 2,1; 3,2; 7,5; 11,4). Установлено, что степень делигнификации Д возрастает с повышением конц-ии гидротропной соли. Оптимальной конц-ией варочного р-ра, обеспечивающей достаточную степень делигнификации Д, является 30—40% гидротропной соли. Контрольные варки с дистил. водой показали, что действие гидротропной соли направлено на лигнин (Л). Кол-во растворяющейся части Д возрастает с повышением т-ры варки. Повышение т-ры на 10° ведет к увеличению скорости растворения Л в 2—2,5 раза. При т-ре варки 150—160° в р-ре содержатся в основном моносахара, при низких т-рах растворившиеся гемицеллюлозы находятся в полимерной форме. Наиболее интенсивно процессы растворения развиваются в 1-й период варки (1—2 часа от начала). В этот период в р-р переходит 90% всего в-ва Д, растворяющегося за 6 час. варки, в том числе 87% Л и основное кол-во гемицеллюлоз и летучих органич. к-т. Повышение pH р-ра ведет к увеличению выхода массы и торможению процесса растворения Л. Снижение pH ведет к более глубокой делигнификации Д (получается мягкая целлюлоза). При pH среды 2,0 в р-р переходит 93,9% Л, заключенного в Д. Скорость растворения Л приближается к скорости р-ций второго порядка. Подтверждено наличие в Д более растворимого, более низ-

молекулярного Л. Его кол-во снижается при повышении т-ры и длительности нагревания. А. Хованская

48995. **Варка целлюлозы из лиственной древесины и соломы с гидротропными растворителями. Громов В. С., Одинцов П. Н.,** Цзаочжи гун-е, 1957, № 11, 22—24, 13 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1958, 3277 М. С.

48996. **Полуцеллюлозы из смесей древесины лиственных и хвойных пород. Ризе** (Halbzellstoff aus Laub- und Nadelholzmischungen. Riese W.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 5, 145—148 (нем.)

Изучена возможность получения полуцеллюлоз по нейтр. сульфитному способу из смесей древесины (Д) бука, тополя, березы и ели. Щепу различных Д смешивали попарно с изменением компонентов в смесях на 20%. Исследовано 36 образцов полуцеллюлозы. Все виды Д могут смешиваться и давать нормального качества полуцеллюлозу. Примесь буковой Д к другим ухудшает качество целлюлоз. А. Закощиков

48997. **Опыт завода Crossett Co. в области получения и отбелки полуцеллюлозы из твердых пород древесины. Коллинс** (What Crossett has learned about semichemical pulping and bleaching of hardwoods. Collins Robert E.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 33, 36—38 (англ.)

В результате работы з-да Crossett Co. установлено, что смесь древесин южных твердых пород (красное камедное дерево, красный дуб и белый дуб) может быть переработана без каких-либо затруднений нейтрально-сульфитным способом и последующей отбелкой. Приведены данные по окорке, подготовке щепы, а также режим варки, очистки и отбелки полуцеллюлозы. М. Цыпкина

48998. **Усовершенствования промывки бурой массы, полученной из древесины мягких пород. Калхун, Пинео, Уэтерхорн** (How improvements have changed brownstock washing of softwood kraft. Calhoun Thomas B., Pineo, Malcomb B., Wetherhorn David), Paper Trade J, 1957, **141**, № 2, 30—31 (англ.)

Приведено описание установок для промывки бурой массы на з-де Brunswick pulp and Paper Co., производящем высоко-белимую целлюлозу, и на з-де North Gorgia, выпускающем крафт-целлюлозу с высоким выходом. Л. Михеева

48999. **Отбелка древесной массы из щепы. Смедберг, Столтер** (How to bleach mechanical pulp made from chips. Smedberg G. E., Stalter N. J.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 51, 20—25 (англ.)

Произ-во древесной массы из щепы отличается рентабельностью, но масса получается темного цвета. В результате опытов по отбелке такой массы выявлено, что при одноступенчатой отбелке степень белизны колеблется от 50—60 G. E. до 74 G. E. (в зависимости от породы, предварительной обработки и других факторов) при двухступенчатой до 70—78. G. E. Наиболее эффективным является комбинированный способ отбелки перекисями и гипохлоритом. Приведены схемы отбелки. Е. Гурвич

49000. **Некоторые вопросы отбелки целлюлозы. 2. Комаров Ф. П., Кузьмина З. Д.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 42, 63—70

Отмечается возможность проведения хлорирования как при более низкой (5—15°), так и при более высокой (20—35°) т-ре, в зависимости от конкретных условий работы. Повышение т-ры при хлорировании в пределах 5—45° незначительно понижает жесткость сульфитной целлюлозы (Ц), при 20° и выше наблюдается незначительное понижение вязкости Ц. По-видимому, при т-ре < 20° хлорируется более энергично лигнин, при 20° и выше усиливается его окисление. Применение избыточного кол-ва хлора в 25—60% сверх миним. сокращает продолжительность отбелки на 20—40%, Ц получается более высокой белизны. Отбелка с избытком заданного хлора в 60% сверх миним. и окончание отбелки при конц-ии хлора в массе 0,61 *г/л* приводит к снижению вязкости Ц и содержанию α-Ц. Отмечается отсутствие соответствия между величиной вязкости отбеленной и исходной Ц. Предполагается, что при гипохлоритной отбелке в однородных условиях понижение вязкости Ц связано не только с величиной вязкости исходной Ц, но и с другими ее структурными особенностями и свойствами Ц. На неодинаковое понижение вязкости Ц влияет также гетерог. характер среды при отбелке. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 46340. А. Хованская

49001. **Отбелка по способу Камир. Поллах, Козак** (Die Kamyr — Bleiche. Pollach R., Kosak K.), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 7, 209—212 (нем.)

Приведена типовая технологич. схема отбелки древесной целлюлозы для искусств. волокна и применяемое оборудование. Схема процесса: хлорирование в башне Камир при 2,5%-ной конц-ии массы, промывка, щел. обработка массы 6%-ной конц-ии в башне при 85—90°, промывка в башне при 2,5%-ной конц-ии, гипохлоритная отбелка в 1 или 2 ступени в периодически действующих роллах и при 7—7,5%-ной конц-ии массы, промывка и подкисление в башне. Промежуточные промывки и сгущение производятся на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах. Преимущества метода — высокое качество получаемой целлюлозы, большая экономия пара и хлора, большая экономия в затратах на рабочую силу. А. Закощиков

49002. **Смоляные затруднения при отбелке сульфитной целлюлозы. Бак** (Hartssvårigheter i sulfitfabriker och deras bemästring Back Ernst), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 24, 905—910 (шведск.; рез. англ., нем).

Изложены соображения о причинах смоляных затруднений в процессе отбелки. Для их устранения рекомендуется введение в процессе отбелки поверхностноактивных средств. Приведены интересные особенности анатомич. строения древесины и соотношения кол-ва и состава смолы, содержащейся в каналах и паренхиме клеточных стенок. Обсуждены факторы, влияющие на степень промывки целлюлозы после ее щел. обработки при отбелке, а также ряд других технич. вопросов. Е. Гурвич

49003. **Фракционное осаждение нитратов целлюлозы. 1. Колебания в результатах при определении распределения по степени полимеризации. 2. Влияние фракций с низкой степенью полимеризации. Асаока, Судзуки** (Asaoka Hiroshi, Suzuki Akira), Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan., 1955, **11**, № 1, 32—38 (японск.; рез. англ.)

49004. **Свойства растворов низкозамещенной метилцеллюлозы. Петропавловская Г. А., Никитин Н. И.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 11, 1707—1716

Разбавленные р-ры низкозамещ. метилцеллюлозы (I) в 6,5%-ном р-ре NaOH мало снижают вязкость (В) во времени и пригодны для относительных вискозиметрич. определений. Мол. веса **I**, определенные по В таких р-ров, оказались сравнимыми с определенными по В ацетоновых р-ров нитратов, приготовленных из этих же низкозамещ. **I**. Конц. (1—2%-ные) щел. р-ры низкозамещ. I в значительной степени структурированы и не являются стабильными, изменяя свою В во времени. Установлено, что р-ры I в 4,5%-ном NaOH коагулируют при нагревании, р-ры в 6,5%-ном NaOH закономерно уменьшают свою вязкость и не коагулируют, вероятно, в результате образования и распада гидратов щел. соединения низкозамещ. метилцеллю-

лозы. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 27288, а также РЖХим, 1956, 70065. Л. Михеева

49005. Об ионообменной способности карбоксилцеллюлозы. Тихомирова Е. В., Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 42, 71—78

Изучена ионообменная способность (ОС) препаратов моно-(I) и дикарбоксилцеллюлозы (**II**), которая прямо пропорциональна содержанию COOH-групп в этих препаратах. ОС препаратов **I** и **II** в статич. условиях значительно зависит от pH р-ра. Максим. ОС для I 404,1 *мг-экв*/100 *г*, для **II** 408,9 *мг-экв*/100 *г*. Исследована также ОС в динамич. условиях по отношению к катиону Ca^{2+} и Fe^{3+} из разб. водн. р-ров. Для практич. применения рекомендуется I. Содержание COOH-групп в препаратах не должно превышать 20%. Показана возможность использования I для концентрирования разб. р-ров витамина B_1. Из резюме автора

49006. Дефибрерные камни. Клемм (How, what, where and why of pulp stones. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 42, 35—39, 42 (англ.)

Рассмотрены свойства и изготовление различных дефибрерных камней, их монтаж, работа и насечка. Приведены данные о качестве древесной массы при дефибрировании на различных типах камней. Описано крепление камней на валу дефибрера и их эксплуатация. С. Иванов

49007. Факторы, влияющие на производительность дефибрера. Клемм (What factors influence grinder capacity. Klemm K. H.), Paper Trade J. 1957, **141**, № 39, 36—38 (англ.)

Приведены ф-лы для определения: начального времени дефибрирования, скорости подачи древесины в начале дефибрирования, фактора начального дефибрирования, теоретич. максим. производительности дефибрера при высоком качестве продукта, уд. расходы энергии на дефибрирование, а также фактич. данные о производительности дефибреров. С. Иванов

49008. Привод и управление дефибреров. Клемм (How pulpwood grinders are driven and governed. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 43, 36—38 (англ.)

Рассмотрены различные типы дефибреров, приводимых в движение от гидротурбин, паровых турбин и электродвигателей, а также устройство и работа регуляторов для поддержания постоянной нагрузки дефибреров. Приведены сравнительные данные о потреблении тепла и энергии в наиболее важных процессах: рафинирования, размола и дефибрирования при произ-вах: сульфитной, нейтр. сульфитной целлюлоз, хим. древесной массы и древесной массы (белой, бурой, из щепы.) С. Иванов

49009. Преимущества различных дефибрерных камней и конструкций дефибреров. Клемм (What are the advantages of different pulp stone and grinder designs? Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 41, 62—67 (англ.)

Рассмотрены принципы работы различных типов дефибреров: прессовых, магазинных, цепных и кольцевых. Описаны конструкции дефибреров: цепного, магазинного (шахтного), Грейт-норзерн, кольцевого и системы Миаг. Приведены данные о мощности дефибреров и основные параметры их работы. С. Иванов

49010. Центриклинер для очистки хлопкового пуха. Добо, Коб (The centri-cleaner for the purification of cotton linters. Dobo Emerick J., Kobe Kenneth A.), Tappi, 1957, **40**, № 7, 581—584 (англ.)

При очистке волокна от кожицы семян хлопчатника центриклинером получен более чистый волокнистый материал, дальнейшая хим. обработка которого может проводиться в более мягких условиях. При этом получается более чистая масса с большим содержанием α-целлюлозы. Максим. диаметр конич. трубы центриклинера 125 *мм* и миним. (внизу) 18 *мм*; диаметр насадки для выброса отходов 3—6 *мм*. Сортирование производят при конц-ии 0,5%, при давлении массы при входе в аппарат 3,3 *ат*. С. Иванов

49011. Обычные испытания и контроль в производстве древесной массы. Клемм (Routine testing and control methods in groundwood Mills. Klemm K. H.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 49, 52—55 (англ.)

Приведены методы испытания древесной массы и контроль за производственными процессами древесно-массного произ-ва (определение садкости массы, визуальная оценка качества массы, определение прочности отливок, определение т-ры массы под камнем дефибрера, контроль за сортированием древесной массы, оценка насечки камня, а также новые методы контроля Брехта и Клемма). С. Иванов

49012. Испытание жесткости целлюлоз. Часть 2. Хлорное число в сравнении с перманганатным числом у сульфитных целлюлоз с высоким выходом. Хоссейн, Лиск, Мак-Кинни (Hardness testing of pulp. Part 2. Chlorine number versus permangate number for high-yield sulphite pulps. Hossain S., Leask R. A., McKinney J. W.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 7, 149—154 (англ.)

Перманганатное (K) и хлорное (Cl) числа могут быть использованы для оценки целлюлозы (Ц) с выходом примерно до 75%. В этой точке кривая достигает максимума, затем падает или идет параллельно оси абсцисс. Значения Cl-числа более точно, чем значения K-числа, соответствуют содержанию лигнина, поднимаясь до максим. значения при 75—80%-ном выходе целлюлоз, и затем поддерживаются на одном уровне. Значения K-числа верны только для Ц, рафинированных на технич. дисковом рафинере. Для маленьких проб может быть использован разбиватель Valley, другие лабор. машины, включая лабор. дисковый рафинер, не пригодны. Cl-числа более приемлемы для оценки неочищ. Ц, чем K-числа. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 49714. М. Чочиева

49013. Модификация определения перманганатного числа. Часть 3. Фаррелл, Лиск, Мак-Кинни (A modified permangate number test. Part 3. Farrell W. R., Leask R. A., McKinney J. W.) Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 7, 154-156 (англ.)

По модифицированному методу берут навеску ~ 0,25 *г* образца при нормальном соотношении реагентов. Значение K-числа непрерывно возрастает с увеличением содержания лигнина. Этот метод дает несколько повышенные результаты при низких значениях K-числа. М. Чочиева

49014. Производство бумаги — автоматический процесс. Франклин (Papermaking — an automatic process. Franklin J. N.), Tappi, 1957, **40**, № 7, A171 — A175 (англ.)

Сущностью автоматич. процесса является: непрерывность произ-ва, контроль за технологич. процессами и за качеством продукта на каждой стадии произ-ва. Организация бумажного произ-ва рассмотрена в свете этих положений. С. Иванов

49015. Исследование разбавленных волокнистых суспензий. Иппен, Дейли, Бульярелло (Pertinent factors in flow research on dilute fiber suspensions. Ippen A. T., Daily J. W., Bugliarello G.), Tappi, 1957, **40**, № 6, 478—485 (англ.)

Указаны желательные гидравлич. характеристики разб. бумажной массы, отлагаемой на сетке бумажной машины, рассмотрены различные взгляды на проблемы гидравлики в разных стадиях бумажного произ-ва от ролла до бумажной машины; предложена классификация, ведущая к более ясному пониманию процессов; рекомендуется программа исследования с

целью изучения поведения волокн и флокуляции в массных потоках. С. Иванов

49016. **Гидродинамика мокрой части столовой бумагоделательной машины. 2. Течение в трубопроводах и флокуляция волокна. Робертсон, Мейсон. 3. Детализированное вычисление числа Рейнольда и числа Фрауда для типовых напорных ящиков. Шуматов** (Hydrodynamics of the fourdrinier wetend. 2. Pipe flow and fibre flocculation. Robertson A. A., Mason S. G.), 3. Detailed calculation of Reynolds number and Froude number for a typical headbox. Shoumatoff Nicholas), Pulp and Paper Mag. Canada, 1956, **57**, № 6, 121—124 (англ.)

2. Приведены методы и результаты исследования изменений скорости движения массных потоков и влияние этих изменений на явление флокуляции волокна. Кривые, отображающие динамику флокуляции волокна и изменение скорости движения массного потока, согласуются между собой. Минимумы, максимумы и перегибы обеих кривых выражены как функции конц-ии массы, добавок дефлокуляторов и т. п. Установлено, что падение давления в массном потоке, напр., из-за трения в трубопроводе при малых скоростях, увеличивается с повышением конц-ии массы. При более высоких скоростях движения массного потока кривая потерь идет строго по прямой линии, расположенной выше линии потерь чистой воды. Найдена зависимость между скоростью движения массного потока, характером его движения, турбулентностью последнего и падением (потерей) давления в массном потоке. Применяемая аппаратура обеспечивает точность измерений в пределах колебаний конц-ии массы от 0 до 0,93%.

3. Приведены основные данные, используемые для вычисления чисел Рейнольда и Фрауда. Освещено значение их и возможности установления по ним характера движения массных потоков. Объяснены методы измерения и исследования типовых массных потоков, с приведением конкретных примеров вычисления этих чисел по сопротивлению текучести. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 31057. М. Белецкая

49017. **Влияние тряски на работу бумагоделательной машины при низкой скорости. Хитчингс** (The effects of shake in slow speed fourdrinier operation. Hitchings R. G.), Paper Trade J., 1957, **141**, № 40, 42—47 (англ.)

Изучено влияние тряски на физич. свойства бумаги (Б) и процесс обезвоживания на бумагоделательной машине шириной 1300 *мм* при выработке мимеографической Б на скорости 70 *м/мин*. Сделаны выводы, что: 1. При увеличении амплитуды тряски скорость обезвоживания сначала снижается, достигает минимума, а в дальнейшем повышается до первоначальной величины; в этих условиях механич. прочность Б вначале повышается до определенного максимума, а затем начинает понижаться. 2. Увеличение числа колебаний при постоянной амплитуде вначале вызывает понижение скорости обезвоживания, а затем увеличение. Механич. же свойства в этих условиях вначале несколько повышаются, а затем начинают снижаться. 3. Имеется оптимум тряски, при котором механич. свойства Б максимальные. Этот оптимум в механич. свойствах совпадает с минимумом в скорости обезвоживания. С. Иванов

49018. **О фильтрации массы на круглосеточных бумагоделательных машинах. Морозова Ю. Г.**, Бум. пром-сть, 1957, № 9, 24

Приведены кривые, показывающие, что длина дуги фильтрации зависит не только от диаметра цилиндра, скорости его вращения, фильтрационных свойств бумажной массы, но и от перепада *H*. С увеличением перепада *H* максим. значение производительности (*P*) может быть сдвинуто в сторону увеличения. $P_{макс}$ связана с оптимальной скоростью вращения цилиндра. А. Хованская

49019. **Влияние напряжения бумажного полотна и сушильных сукон на механические свойства бумаги. Арлов, Иварссон** (Wpływ naprężenia wstęgi papieru i naciągu filców suszących na mechaniczne własności papieru. Arlov A. P., Ivarsson B.), Przegl. papiern., 1957, **13**, № 5, 152—158, 3 (обл.) (польск.)

Исследовано влияние режима сушки и натяжения бумажного полотна и сушильных сукон на механич. свойства бумаги. Приведено описание опытной аппаратуры и методики эксперимента. Я. Штейнберг

49020. **Зависимость гладкости бумаги от температуры при 65%-ной относительной влажности воздуха. Трёгер** (Abhängigkeit der Glätte bei unterschiedluation of internal additives, pulps, and refining equitigkeit. Tröger Horst), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 8, 248—250 (нем.)

Испытания, проведенные при хранении бумаги (Б) при 15, 20, 25, 30° и 65%-ной относительной влажности воздуха в течение 2 час. показали, что гладкость увеличивается линейно с повышением т-ры. Отмечено влияние т-ры на полученные результаты, а именно, получение более высоких значений гладкости Б с увеличением т-ры испытания. С. Иванов

49021. **Техника оценки ролльных добавок, массы и оборудования для рафинирования. Дейвисон, Патнам, Машберн, Уэр** (A technique for evaluation of internal additives, pulps, and refining equipment. Davison R. W., Putnam S. T., Mashburn R. T., Ware H. O.), Tappi, 1957, **40**, № 7 499—506 (англ.)

Разработана новая техника оценки изменений прочности бумаги, в зависимости от хим. добавок (синтетич. смол) в бумажную массу, от самой массы и ее размола. Метод заключается в том, что общий эффект складывается из: 1) эффекта, который получается за счет дополнительного размола или рафинирования, 2) эффекта, который может быть получен за счет повышения веса 1 *м²* бумаги или применения более прочной целлюлозы, и 3) эффекта, который не может быть получен за счет предыдущих двух факторов. Обсуждена методика с применением практич. примеров расчета, а также область применения метода. С. Иванов

49022. **Использование отходов. Тисмейер** (Everything, including the smell. Thiesmeyer Lincoln R.), Forest Prod. J., 1957, **7**, № 10, 303—307 (англ.)

Приведена оригинальная схема использования в распыленном состоянии всех отходов бумажной пром-сти (твердых, жидких, газообразных). Е. Г.

49023. **Изучение двух сторон бумаги. Грехэм** (Studies of the two sides of paper. Graham G. A.), Paper Making, 1957, **76**, № 3, 21—22 (англ.)

Рассмотрены различия в структуре верхней и нижней сторон бумажного листа и влияние этих различий на процесс печатания. С. Иванов

49024. **Применение эмульсий, приготовленных из синтетических смол. Фудзии,** Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 2, 21—24 (японск.)

Эмульсии, приготовленные из синтетич. смол, применяют для обработки бумаги (Б). При пропитке пористых сортов Б значительно улучшаются механич. показатели Б. При обработке крафт-Б латексом, приготовленным из сополимера бутадиена и акрилонитрила, предел прочности этой Б при растяжении уменьшается. В. Иоффе

49025. **Результаты опыта получения древесной массы из тополя и использования этой массы в композиции газетной бумаги. Духня, Чечиу** (Rezul-

tatele unor încercări de obţinerea pastei mecanice de plop şi folosirea acesteia în compoziţia hîrtiei de ziar, la fabrica de hîrtie «1 Septembrie». Duhnea D., Ceciu St.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 5, 175—176 (рум.)

Древесная масса (ДМ) из тополя, полученная из образцов древесины, содержащих 19,52—44,8% влаги, плотностью 394—546 *кг/м³* и диам. 110—300 *мм*, обладает низким сопротивлением на разрыв (1686 *м*), по сравнению с сопротивлением на разрыв еловой ДМ (2647 *м*), в результате чего снижается прочность бумаги (Б) и увеличивается кол-во разрывов на машине, что обусловливает снижение скорости машины. Прочность Б из 25 ч. сульфитной целлюлозы и 75 ч. еловой ДМ 3589 *м*; из 25 ч. сульфитной целлюлозы, 37,5 ч. еловой ДМ; 37,5 ДМ тополя 3204 *м*, из 25 ч. сульфитной целлюлозы и 75 ч. ДМ тополя 2616 *м*. Сделан вывод, что при содержании 25% в композиции целлюлозы ДМ из тополя может быть использована для получения газетной Б на обычных машинах с рабочей скоростью до 100 *м/мин*. Г. Маркус

49026. Эмульсии парафина для проклейки бумаги. Перелыгина А. И., Научн. тр. Центр. н-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1957, вып. 42, 79—113

Приведена методика работы и результаты проведенных опытов. Установлены расходы эмульгаторов по отношению к весу парафина для получения наиболее устойчивых эмульсий (Э). В качестве самостоятельного проклеивающего реагента (без учета канифоли) пригодна Э парафина, стабилизованная желатиной. Для широкого использования в качестве частичного заменителя канифоли, а в случае слабо проклеенной бумаги (Б) для полной замены канифоли пригодна Э, стабилизованная комбинированным эмульгатором, состоящим из стеарата II, полученного омылением стеариновой к-ты бурой, и желатины в соотношении 1 : 1. При проклейке Б эмульсией парафина, стабилизованной указанным комбинированным эмульгатором, Б удерживает наибольшее кол-во парафина. Пороги коагуляции Э парафина в 4 раза ниже порога коагуляции Э белого канифольного клея. Б, проклеенная Э парафина в кол-ве 1,5% парафина от веса волокна, обладает несколько лучшими механич. свойствами, в особенности сопротивлением излому, чем Б, проклеенная канифольным клеем или смесью канифольного клея с Э парафина, взятых в тех же кол-вах. А. Хованская

49027. Синтетические смолы и проклейка бумаги. Асандей (Răşinile sintetice în încleierea hîrtiei. Asandei N.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 10, 336—347 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Применение синтетич. смол, в особенности аминопластов и меламиновых смол, улучшает механич. свойства бумаги. Рассмотрен физ.-хим. механизм этого процесса. Из резюме автора

49028. Вязкости метилцеллюлозы и природных камедей. Дейвис (Viscosities of methyl cellulose and natural gums. Davis D. S.), Processing and engineering data. Chem. Process., 1957, 20, № 1, 208 (англ.)

Номограмма для определения вязкостей при 20° водн. р-ров метилцеллюлоз (с вязкостями 15, 25, 100, 400, 1500 и 4000 *спуаз*) и природных камедей акации, ирландского мха, карайи, семян айвы, бобов рожкового дерева и траганта. Ю. Вендельштейн

49029. Обработка бумаг синтетическими полимерами. Станнетт (Plastic-paper combination. Stannett V.), Tappi, 1957, 40, № 6, A186—A187 (англ.)

Указаны способы применения синтетич. смол (в виде покрытий бумаги, суспензий или эмульсий, вводимых в массу, при получении слоистых изделий из смол и листов бумаги) в бумажном произ-ве и способы их нанесения. Отмечен рост произ-ва бумаги из синтетич. волокон. С. Иванов

49030. Введение непрерывного помола в роллах на целлюлозно-бумажном заводе имени Н. Болческу. Хашегану (Introducerea măcinării continue în holendre la fabrica de celuloză şi hîrtie «N. Bălcescu». Haşeganu A.), Celuloza şi hîrtie, 1957, 6, № 11, 395—399 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Отмечается экономич. целесообразность непрерывного помола в роллах и необходимость улучшения установки для этой цели. Из резюме автора

49031. Очистная система, работающая под давлением. Леман (Pressurized cleaning systems. Lehman Donald F.), Tappi, 1957, 40, № 6, A224—A225 (англ.)

Имеются два типа очистных аппаратов, работающих под давлением: центробежные очистители и сортировки. Эти аппараты хорошо очищают бумажную массу от тонких загрязнений и диспергируют волокно. Преимущества закрытой системы очистки бумажной массы перед бумагоделательной машиной, по сравнению с открытой, следующие: она более компактна, чище в обслуживании, содержание и установка ее обходится дешевле, работает она так же или лучше открытой. Масса под давлением подается в напорный ящик машины, при этом волокно хорошо диспергируется и не скапливается на стенках аппарата в виде подсыхающих волокон и сгустков. С. Иванов

49032. О подборе центробежных насосов для бумажной промышленности. Голембевский (O doborze pomp wirnikowych w przemyśle papierniczym. Gołębiewski Romuald), Przegl. papiern., 1957, 13, № 5, 131—136; № 6, 169—172, 181 (польск.)

Рассмотрены особенности работы центробежных насосов в бумажной пром-сти, требования к этому оборудованию, принципы подбора насосов и их работа в системе трубопроводов. Изложены общие принципы подбора двигателей к центробежным насосам, с учетом особенностей бумажной пром-сти. Дана характеристика различных способов регулировки режима работы насосов, рассмотрены случаи последовательного и параллельного включения нескольких насосов. Я. Штейнберг

49033. Применение спектрофотометра в бумажной промышленности. Курицкий А. Л., Бум. пром-сть, 1958, № 3, 9—11

Спектрофотометр СФ-2М, позволяющий широко исследовать целлюлозно-бумажную продукцию, вследствие своей дороговизны, рекомендуется для использования лишь в больших лабораториях комбинатов и бумажных ф-к. В результате исследований, проведенных на спектрофотометре, возможно проектировать приборы, работающие в более узких диапазонах длин волн. Выбор же участков спектра, наиболее эффективных для работы цеховых приборов, следует производить на спектрофотометре. Из резюме автора

49034. Радиологические методы контроля в бумажном производстве. Стасинский (Radiologiczne metody kontroli procesów produkcyjnych w papiernictwie. Stasiński Witold), Przegl. papiern., 1957, 13, № 12, 369—373 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены практич. примеры применения радиоактивных изотопов для контроля технологич. процессов произ-ва бумаги и в научно-исследовательских работах. Из резюме автора

49035. Измерение плотности бумажного полотна при помощи β-лучей. Будрын (Pomiar gramatury przy pomocy promieni beta. Bueryn Juliusz), Przegl. papiern., 1957, 13, № 9, 286, 35, 36 (польск.)

Описаны принцип действия, устройство и достоинства приборов для непрерывного контроля при помощи β-лучей плотности (толщины) бумажного полотна в процессе изготовления бумаги. Я. Штейнберг

49036. **Метод определения растяжимости бумаги.** Сеттерхолм, Кьюнзи (Method for determining tensile properties of paper. Setterholm Vance C., Kuenzi Edward W.), Tappi, 1957, **40**, № 6, A197—A204 (англ.)

Проведено сравнительное испытание двух различных аппаратов для определения растяжимости бумаги (Б). Установлено, что аппарат с перекрестным движением головки не может дать точных измерений деформации Б при растяжении, так как напряжение образца, модуль эластичности и деформация при разрыве зависят от длины полоски и жесткости испытуемой Б. Для точного изучения растяжимости Б рекомендуется применять соответствующее приспособление для измерения удлинения образца. С. Иванов

49037. **Об определении светоотражения (белизны) бумаги.** Файнерман И. Д., Бум. пром-сть, 1957, № 2, 10

Предлагается дифференцировать случаи определения светоотражения. Приведены данные (в %) о светоотражении поверхностей разных видов бумаги. Л. М.

49038. **По поводу статьи «Об определении светоотражения (белизны) бумаги» (И. Д. Файнермана).** Гуляницкий В. А., Кундзич Г. А., Бум. пром-сть, 1957, № 10, 12

Отмечается нецелесообразность предлагаемого И. Д. Файнерманом метода дифференцированного определения белизны бумаги. А. Х.

49039. **Об оценке показателя сопротивления бумаги разрыву.** Гуляницкий В. А., Бум. пром-сть, 1957, № 3, 7—10

49040. **Жесткость картона во влажном состоянии.** Клингельхёффер, Бейер (Naßsteifigkeit von Pappen. Klingelhöffer H., Beier M.), Allgem. Papier-Rundschau, 1957, № 21, 1082—1083 (нем.)

При проверке пригодности картона (К) для посылок его подвергают испытанию на разрыв или продавливание после намокания в воде. Прочность К во влажном состоянии выражают в процентах от исходной в сухом состоянии. Наряду с показателями прочности для этого вида К имеет большое значение и жесткость, также сильно зависящая от влажности. Описан метод и прибор для испытания К на жесткость во влажном состоянии, приведены результаты испытания К на этот показатель в зависимости от времени намокания в воде. С. Иванов

49041 К. **Бумаги и картоны с покрытием. Изготовление, свойства и переработка.** Шох (Beschichtete Papiere und Pappen. Herstellung, Eigenschaften und Verarbeitung. Schoch Walter. (Papiertechn. Biblioth., 8). Wiesbaden, Sändig Verl. K.-G., 1957, 256 S., ill.) (нем.)

49042 К. **Практические расчеты в целлюлозной и бумажной промышленности.** Червенка (Praktické výpočty v celuloskách a papírnách. Červenka Karel. Praha, SNTL, 1956, 110 s., 5,23 Kčs), (чешск.)

49043 Д. **Изменения лигнина при щелочных способах варки целлюлозы.** Карливан В. П., Автореф. дисс. канд. хим. н., Латв. ун-т, Рига, 1958

49044 П. **Процесс варки целлюлозных материалов с триэтиленгликолем.** Грундаль, Зенчак (Process of pulping cellulosic materials with triethylene glycol. Grondal Bror L., Zenczak Piotr) [Research Corp.]. Пат. США 2772968, 4.12.56

Патентуется новый способ варки древесной щепы в триэтиленгликоле (I), содержащем 0,03—0,50% по весу щепы безводн. $AlCl_3$, при 120—135°, в течение 1—4 час. при атмосферном давлении, с последующим отделением массы от варочной жидкости. В качестве катализаторов возможно применение галоидоводородов (HCl-к-ты). Напр., в открытый сосуд с пропеллерной мешалкой, обогреваемой глухим паром, вводят 136 *кг* I и 0,12 *кг* безводн. $AlCl_3$ в качестве катализатора. В р-р вводят 45,3 *кг* щепы. Пускают в ход мешалку и пар для обогрева. Т-ру до 125° поднимают в течение 0,5 часа и затем поддерживают на этом уровне 2 часа. После улетучивания воды, содержавшейся в щепе, лигниновый комплекс быстро растворяется, и в течение 1—2 час. варка заканчивается. Затем варочную жидкость отделяют от массы, массу прессуют при помощи пресса для удаления варочного р-ра, промывают свежим I и затем теплой водой, после чего высушивают при 60°. Окрашенную в темный цвет варочную жидкость разбавляют 1—1,5 ч. воды для выделения лигнина (Л), который отфильтровывают, промывают теплой водой и после сушки получают в виде тонкого светло-серого порошка. Разб. водой варочную жидкость после упаривания снова применяют для варки. Выход целлюлозы 60—65% от веса древесины, она светлая, пригодна для получения крафт-бумаги высокого качества. Л имеет низкую т-ру плавления и размягчения (120—135°), растворим в ряде органич. р-рителей, химически очень активен. Продукты конденсации Л с 10—20% формалина или фурфурола пригодны в качестве клеев при изготовлении фанеры и могут применяться при горячем прессовании без добавления конденсирующих средств. Р-рителем этих смол может быть спирт. Л устойчив к действию воды. Возможно проведение варки и без катализатора, но т-ра варки поднимается до 250—350° (т-ра кип. I 290°) и процесс идет при давлении выше атмосферного. А. Закощиков

49045 П. **Получение фталата этилцеллюлозы с низкой вязкостью** Мальм, Крейн (Manufacture of low viscosity ethyl cellulose phthalate. Malm Carl J., Crane Carlton L.) [Eastman Kodak Co.]. Пат США 2753339, 3.07.56

Раствор этилцеллюлозы (ЭЦ) в уксусной к-те (I) обрабатывают 0,1—10 ч. H_2SO_4 на 100 ч. ЭЦ, с последующим добавлением к смеси растворимого в к-те ацетата (обладающего основными свойствами в неводн. р-рах в алифатич. к-те и катализирующего последующую этерификацию) в кол-ве 5—150 ч. и этерифицируют ангидридом дикарбоновой к-ты; напр., р-р 100 ч. ЭЦ в 150 ч. I; 1 ч. H_2SO_4 этерифицируют 75 ч. фталевого ангидрида (II) в присутствии 10—20 ч. ацетата Na (III) или обрабатывают 60 ч. ЭЦ в 90 ч. I смесью 0,319 ч. 94%-ной H_2SO_4 и 1 ч. I, при нагревании в течение 1,25 часа при 36° и прибавляют 6 ч. III и 43,5 ч. II. II можно заменить тетрагидрофталевым, янтарным, малеиновым, нитрофталевым или другим ангидридом; наряду с III можно применять ацетаты K, Ca, Mg или пиридина. Примеры. а). К р-ру 100 ч. ЭЦ с содержанием этоксилов 45% в 150 ч. I прибавляют 1 ч. H_2SO_4 и 75 ч. II. Вязкость (В) р-ра определяют разбавлением пробы равным весовым кол-вом I и измерением времени, потребного для падения стального шарика диам. 3,1 *мм* на 10 *см* при 25° через разб. пробу в трубке диам. 12,5 *мм*. Начальная В 700 сек. Массу нагревают при 38° и через каждый час берут пробу и определяют В. Через 1 час В — 150 сек., через 2 часа — 52 сек., через 3 часа — 21 сек., через 4 часа — 10 сек. При получении желаемой В к массе прибавляют 10 ч. III и нагревают 7 час. при 77°, получая продукт с содержанием ~ 14% фталила. Сопоставлены В исходного р-ра и получаемого фталата (определяемые в 3%-ном р-ре смеси из 70% спирта, 20% изопропанола и 10% бутанола при 25°): при В исходного р-ра 700 сек. В фталата 18 *спуаз*, при 115 сек.— 7,4 *спуаз*, при 32 сек.— 5,1 *спуаз*, при 15 сек.— 4,2 *спуаз* и при 10 сек.— 3,6 *спуаз*. б). Смесь

60 ч. технич. ЭЦ (влажность 0,6%, содержание этоксилов 46,5%; В в 5%-ном р-ре из смеси толуола и спирта 80—20% при 25° — 107 *спуаз*) и 90 ч. I размешивают при 36° до образования прозрачного р-ра, прибавляют смесь 0,319 ч. 94%-ной H_2SO_4 и 1 ч. I, размешивают 1,25 часа (В р-ра 150 сек.), прибавляют 6 ч. безводн. III и 43,5 ч. II, т-ру медленно поднимают до 69°, размешивают 8 час., прибавляют 200 ч. лед. I и осаждают дистил. водой. Осадок промывают дистил. водой с т-рой 55°. Продукт содержит 12,6% фталилов; В, определенная, как описано в (а), 9,3 *спуаз*.

Ю. Вендельштейн

49046 П. Способ получения эфиров целлюлозы и дикарбоновых кислот. Хайатт, Менч, Эмерсон (Process for preparing cellulose dicarboxylic acid esters. Hiatt Gordon D., Mench John W., Emerson John) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2759925, 21.08.56

Для получения эфиров целлюлозы (Ц) и дикарбоновых к-т этерифицируют Ц, простые эфиры Ц, напр. этилцеллюлозу (ЭЦ), содержащие свободный, способный этерифицироваться ОН, или частично гидролизованные сложные эфиры Ц, напр. ацетилцеллюлозу (АЦ), в безводн. среде из ангидрида, напр. фталевого ангидрида (I), замещ. I, янтарного (II) или малеинового (III) ангидрида, низшей алифатич. к-ты (в качестве р-рителя), напр. уксусной к-ты (IV), и соли, обладающей основными свойствами в неводн. р-ре алифатич. к-ты, напр. ацетата Na (V), в течение времени, достаточного для введения в Ц значительного кол-ва радикалов дикарбоновой к-ты, причем продукт р-ции получают в р-ре в этерифицирующей смеси. В качестве катализатора можно применять ацетаты пиридина, K, Ca, Mg, NH_4 или монометиламина, в кол-ве 5—150% от веса Ц, обычно 100%. Примеры: а) В дистил. воде замачивают 24 часа 1 ч. регенерированной Ц, воду вытесняют IV; Ц, содержащую примерно равное кол-во IV, погружают в ванну из 9 ч. IV, 2 ч. пиридина (VI) и 8,2 ч. I, нагревают 16 час. при 100°, причем фталат Ц переходит в р-р, из которого его осаждают подкисленной (для понижения pH) водой и получают продукт с 60% связанного фталила (СФ) и 3—5% ацетин. б) 1 ч. АЦ, содержащая 32,1% ацетилов, при взаимодействии с 1,2 ч. I, 2,4 ч. IV и 0,1 ч. VI в течение 6 час. при 100° дает продукт с содержанием 26% СФ; при взаимодействии с 1,2 ч. I, 2,25 ч. IV и 0,25 ч. VI получают продукт, содержащий 28,4% СФ; с 1,2 ч. I, 2 ч. IV и 0,5 ч. VI получают продукт с 30% СФ; с 1,2 ч. I, 2,4 ч. IV и 0,1 ч. V получают продукт с 26,1% СФ; с 1,2 ч. I, 2,25 ч. IV и 0,25 ч. V — 27,7% СФ; с 1,2 ч. I, 2 ч. IV и 0,5 ч. V — 28,9% СФ; с 1,2 ч. I, 1,2 ч. IV и 1 ч. V — 32% СФ; во всех случаях не наблюдалось дополнительного введения ацетила. в) 1 ч. ЭЦ с содержанием 45,2% этоксила растворяли в смеси 1 ч. I; 2 ч. IV и 0,5 ч. V 2,5 часа при 100°, получали продукт, содержащий 19,6% СФ. в) 40 ч. ЭЦ (45% этоксила) перемешивали с 63 ч. нитрофталевого ангидрида, 20 ч. V и 140 ч. IV в течение 6 час. при 100° — получали продукт, содержащий 29,7% нитрофталила. д) 75 ч. ЭЦ (49% этоксила) смешивали с 225 ч. IV, 60 ч. V и 51 ч. II или 54 ч. III при 100°, получали продукт, содержащий сукцинила 12% или малеила 10,8%. е) Хлопковый пух (ХП) замачивают 1 час при 20° в 15%-ном водн. р-ре NaOH, промывают дистил. водой, воду заменяют лед. IV, прессуют; 2 ч. продукта, содержащего равные кол-ва ХП и IV, смешивают с 10 ч. IV, 3 ч. V, 4 ч. I, нагревают 50 час., разбавляют IV и осаждают и промывают водой, получая фталат Ц, содержащий 67,4% СФ. Приведены примеры с заменой IV пропионовой и масляной к-той, а также результаты опытов, показывающие влияние добавления катализаторов (Na_3PO_4, ацетатов Ca, Mg, NH_4) на повышение выходов фталатов Ц.

Ю. Вендельштейн

49047 П. Способ взаимодействия целлюлозных волокон с β-пропиолактоном. Дол, Рид, Рейнхардт (Process of raecting cellulose fibers with beta-propilactone. Daul George G., Reid John David, Reinhardt Robert M.) [The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture]. Пат. США 2721784, 25.10.55

Целлюлозные волокна нагревают с β-пропиолактоном при т-ре ~50—155° до тех пор, пока волокна будут содержать ~0,5—26% (от веса природных волокон) продуктов р-ции β-пропиолактона с целлюлозой.

А. Хованская

49048 П. Способ очистки бензилцеллюлозы. Перш (Verfahren zur Reinigung von Benzylcellulose. Paersch Erwin). Пат. ГДР 13467, 27.06.57

Техническую бензилцеллюлозу (I), содержащую значительные примеси «бензилового масла» (смесь бензилхлорида, бензилового спирта и дибензилового эфира), очищают растворением или набуханием I в 79 вес.% CCl_4 и 21 вес.% метанола (II) (азеотропная смесь, кипящая при 56° и являющаяся отходом произ-ва I) и осаждением избытком II. Пример: 270 г продукта р-ции после бензилирования растворяют в указанной смеси CCl_4 и II, р-р при размешивании медленно вливают в 700 *мл* чистого II, причем I выпадает в виде белых хлопьев, содержащих 8,6% растворимых в эфире органич. в-в, содержание которых падает до 2,47% после повторного переосаждения. При обычной промывке I при помощи II содержание растворимых в эфире в-в после 1-й промывки 19,0%, после 2-й 12,3%.

Ю. Вендельштейн

49049 П. Регенерация варочного щелока из отработанных натронных щелоков. Бартон, Шёффел (Recovery of cooking liquor from spent soda pulping liquors. Barton Daniel M., Schoeffel Eugene W.) [Sterling Drug Inc.]. Пат. США 2774666, 18.12.56

Древесную щепу варят с натронным щелоком, отделяют отработанные щелока (ОЩ), которые окисляют в жидкой фазе O_2 при 150—372° (напр., при 200—372° или 225—372°, предпочтительно при 235—300°) и под собственным давлением, предпочтительно ⩾ 28 *ати*, для превращения всего С в CO_2 и Н в H_2O; полученную жидкость, содержащую соду и $NaHCO_3$, обрабатывают при ~85° и размешивании гидроокисью щел.-зем. металла, напр. $Ca(OH)_2$, для осаждения карбонатов и бикарбонатов, осадок $CaCO_3$ прокаливают при ~ 650°, предпочтительно при 830—905°, и возвращают в процесс; фильтрат, содержащий NaOH, применяют для следующей варки щепы (приложена схема процесса). В реактор непрерывно накачивают ОЩ и воздух, причем реактор подогревают лишь в начале процесса окисления, в дальнейшем т-ру поддерживают за счет экзотермич. р-ции, избыток тепла используют в произ-ве целлюлозы. Газы — N_2, избыток CO_2 и избыток воздуха выпускают на воздух. Осадок $CaCO_3$, свободный от лигнина, хорошо фильтруется. Патентуемый процесс, помимо простоты и экономичности, весьма гигиеничен. Пример. ОЩ окислен воздухом при различных т-рах (250—300°) и собственных давлениях при данных т-рах. Исходный ОЩ содержит (в *г/л*): Na и NaOH 56,5, органич. С 56,4, CO_2 7,2, золы 69,1, летучих к-т (считая на CH_3COOH) 17,4, Ca и CaO — нет, S 0,2, твердых в-в 163,4, уд. в. 1,082 при 25°, pH 12,4. Одна из окисленных при 300° в течение 60 мин. (полное время 120 мин.) проб (2540 *мл*, окислено 96,3% С), содержащая Na и NaOH 53—8 *г/л*, органич. С 1,8 *г/л*, CO_2 48,8 *г/л*, всего твердых в-в 77,3 *г/л*, летучих к-т 5,5 *г/л*, уд. в. 1,074 при 25° и pH 8,6,

обработана при 85—90° и размешивании 265 *г* 98%-ной $Ca(OH)_2$ в течение 60 мин., отфильтрована, осадок промыт водой ~ 85° до объема фильтрата и промывных вод ~2500 *мл*, по охлаждении объем 2470 *мл*, содержание NaOH 92% исходного. Ю. Вендельштейн

49050 П. **Способ выделения лигнина из черных щелоков. Гизен** (Verfahren zur Gewinnung von Lignin aus Schwarzlaugen. Giesen Johann) [Inventa A.-G. für Forschung und Patentverwertung Luzern]. Швейц. пат. 318820, 15.03.57

Лигнин (Л) непрерывно осаждают с помощью CO_2 при повышенной т-ре и давлении, причем в первой стадии черные щелока (ЧЩ) насыщают CO_2 под давлением при нормальной т-ре, а во второй — нагревают при том же давлении; CO_2 непрерывно пропускают в циркулирующий ЧЩ. Пример. Через вертикально монтированную реакционную трубу емк. 2,1 *л* пропускают 4,5 *л/час* ЧЩ уд. веса 1,1, содержащего 4,8% Л. Одновременно с током ЧЩ газовым циркуляционным насосом накачивают 12 *м³/час* (измерено при нормальном давлении) под давл. 20 *ат*; насыщ. на холоду ЧЩ протекает в верхнюю часть трубы, нагреваемой до 100—120°. После охлаждения ЧЩ направляют в отделитель, где 1,5 *л/час* обработанного ЧЩ вместе с выделившимся Л направляют на фильтр или центрифугу, а остальную часть возвращают в круговорот, добавляя свежий ЧЩ. Через 80 час. получают 116 *л* карбонизированного ЧЩ, содержащего Л в виде коричневой суспензии, в легко фильтрующейся форме. После промывки и высушивания получают 5,8 *кг* Л, соответствующих 4,5% в исходном ЧЩ. Выделяющийся при спуске давления CO_2 возвращают в процесс. Фильтрат от Л обрабатывают обычным способом, получая варочный щелок для сульфатного процесса. Карбонизацию ЧЩ можно проводить в двух башнях в противотоке CO_2. Ю. Вендельштейн

См. также: Целлюлоза: декристаллизация 49054; действие гидроокиси Na 49237, 49238; механизм термич. распада 49239; ферментативный синтез 17881Бх; лигносульфонаты, мол. вес 49935. Производные целлюлозы: ацетил- этилцеллюлоза 48719; ацетилы 48960; карбоксиметилцеллюлозы 49052, 49167, 49233. Определение ацетильных групп в ацетилцеллюлозе 49940. Бумага, турбулентное движение 46991. Катодная защита 47164. Контроль 47093. Сточные воды, очистка 47231, 47233—47235

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

49051. **Реакция формальдегида с целлюлозными волокнами. Часть 1. Скорость и механизм реакции. Часть 2. Механические свойства волокон. Ву, Дьюсенбери, Диллон** (The reaction of formaldehyde with cellulosic fibers. Part I. Rate and mechanism of the reaction. Part II. Mechanical behavior. Woo H. K., Dillon J. H., Dusenbury J. H.), Text. Res. J., 1956, 26, № 10, 745—760, 761—783 (англ.)

Изучена р-ция CH_2O (I) с целлюлозой в условиях процессов отделки на образцах тканей из хлопка (Х) и гидратцеллюлозных волокон вискозного (В) и фортизан (Ф). Волокна В отличаются более высокой степенью ориентации цепей, чем Ф. Все образцы обрабатывали I путем их плюсования р-рами при различных значениях pH (2,0; 2,2; 2,4) и т-ры (110, 120, 130°), а также изменениях конц-ии р-ров и длительности обработки. При более высоких значениях pH (2,2 и 2,4) скорость образования метиленово-эфирных поперечных связей между макромолекулами очень мала, р-ция протекает в аморфных участках. При pH 2,0 р-ция протекает очень быстро в аморфных областях и сопровождается диффузией I в более кристаллич. участки. Скорость и активность р-ции зависят от структурных особенностей в-ва целлюлозы волокон. Наименьшая константа скорости р-ции найдена для Х, отличающегося наиболее упорядоченной структурой. В занимает промежуточное положение и наибольший показатель характеризует Ф. Это объясняется, по-видимому, большей легкостью образования поперечных связей в более ориентированном Ф или большей скоростью рекристаллизации В в кислой среде, что подтверждается рядом полученных рентгенограмм. Проведенные испытания обработанных образцов сравнительно с контрольными необработанными и обработанными в условиях обработки Х только дистил. водой или только кислым р-ром выявили, что прочность и модуль эластичности волокон и тканей из Х после обработки I снижаются. Для образцов же В и Ф обнаружено улучшение механич. свойств после этих обработок. Наблюдаемые потери прочности являются результатом гидролитич. деструкции в кислой среде, используемой при обработке I. Образование трехмерной структуры обусловливает уменьшение удлинения волокон. Заметное повышение сопротивления сминанию наблюдали только для образцов, обработанных в оптимальных условиях (pH 2,0), то-есть в условиях интенсивного образования поперечных метиленово-эфирных связей между макромолекулами. Уменьшение сминаемости ткани достигается в наибольшей степени для Х, в меньшей для Ф и в наименьшей для В. Такое различное влияние образовавшихся поперечных связей обусловлено отличиями во внутренней структуре исследованных целлюлозных волокон. А. Яшунская

49052. **Карбоксиметилирование хлопка в неводных средах. Рейнхардт, Феннер, Рид** (The nonaqueous carboxymethylation of cotton. Reinhardt Robert M., Fenner Terrence W., Reid J. David), Text. Res. J., 1957, 27, № 11, 873—878 (англ.)

Хлопок (Х) в виде волокна, пряжи или ткани после предварительной обработки кипящей водой и последующей промывки органич. р-рителями для удаления воды пропитывали р-ром монохлоруксусной к-ты в изопропиловом спирте и затем обрабатывали (с обратным холодильником) р-ром NaOH в смеси метилового и изопропилового спиртов до нейтр-ции к-ты. При такой обработке достигалась степень этерификации целлюлозы до 0,09. Это значение может быть повышено повторением обработки или предварительной мерсеризацией Х. Были испытаны 4 разновидности Х, степень этерификации которых оказалась различной в зависимости от их природных свойств. Сравнительные испытания тканей из Х, в одинаковой степени этерифицированного по безводному и обычному воднощелочному методу, показали, что для 1-го варианта показатели прочности и истираемости и др. ниже показателей для 2-го варианта. Кроме эфиров целлюлозы, полученных из Х действием хлоруксусной к-ты, были приготовлены также соответствующие производные с малой степенью этерификации действием к-т: α-хлорпропионовой, α-хлормасляной, α-бромвалериановой, α-бромлауриновой и α-бромстеариновой. С. Светов

49053. **Новые, химически модифицированные целлюлозные волокна. Рейд** (New chemically modified cellulose fibers. Reid J. David), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 73 (англ.)

Вопросы хим. модифицирования природных волокон,

для обсуждения которых был проведен симпозиум, приобретают все возрастающее значение.
Н. Соколова

49054. Декристаллизация хлопковой целлюлозы. Хейдел, Сил, Янсен, Викс (Decrystallization of cotton cellulose. Haydel Chester H., Seal Jeuel F., Janssen Hermann J., Vix Henry L. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 74—75 (англ.)

Рекомендуемая замена хлороформа гексаном (Г) для экстрагирования этиламина (Э), применяемого для декристаллизации целлюлозы в хлопке, вызывает частичный переход кристаллич. решетки целлюлозы I в кристаллич. решетку целлюлозы III. При предварительном нагревании Г до 60—65° наблюдается уменьшение этого перехода (но не исключение). Скорость экстрагирования очень мала; для снижения содержания Э в хлопке до 1% требуется 20—25 промывок Г. Более целесообразно удалять Э из хлопка испарением. При медленном испарении в кристаллич. части получается исключительно целлюлоза III, а при быстром — целлюлоза I. Промежуточные скорости приводят к получению смешанных решеток целлюлозы. При обработке Э в течение 1 часа и при удалении его путем испарения получают содержание кристаллич. части в пределах 26—30%, в то время как при способе с экстрагированием Г при 4-час. обработке Э получают 50% кристаллич. части. Испарение Э производят в вакууме или путем продувания азота при обычной т-ре или нагретого до 80°, в зависимости от чего меняется скорость испарения.
Н. Соколова

49055. Непрерывный способ цианэтилирования хлопчатобумажной пряжи. Янссен, Дю-Пре, Хейдел, Сил, Викс (Continuous cyanoethylation of cotton yarns. Janssen Hermann J., DuPré A. Mason, Haydel Chester H., Seal Jeuel F., Vix Henry L. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, **50**, № 1, 76—79 (англ.)

Предлагаемый способ цианоэтилирования (Ц) по сравнению с ранее описанными снижает расход акрилонитрила на побочные р-ции. Пряжу пропитывают р-ром NaOH и смачивателя, отжимают, пропитывают акрилонитрилом, пропускают через ртутную ванну для удаления действием давления ртути избытка реагентов. Р-ция Ц происходит в ванне со ртутью при поддерживаемой определенной т-ре. Цианоэтилированная пряжа, полученная по описанному способу и содержащая азота 2,6—4,5%, обладает повышенной прочностью, меньшим удлинением и большей термич. стойкостью, сравнительно с полученной по обычному способу при одинаковой устойчивости к загниванию. Степень Ц предварительно отваренной и высушенной пряжи получается на 15% ниже по сравнению с суровой.
Н. Соколова

49056. Влияние делигнификации на содержание ацетильных групп в волокне джута. Мазумдар (Effect of delignification on the acetyl content of jute fibre. Mazumdar A. K.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 9, 516—518 (англ.)

Определено содержание ацетильных групп (АГ) в образцах: 1) обезжиренного джута, обработанного водн. р-ром CH_3COOH в условиях, аналогичных делигнификации хлоритом; 2) ацетилцеллюлозы; 3) ацетилцеллюлозы, обработанной хлоритом и CH_3COOH. 1 *г* обезжиренного джута или его голоцеллюлозы (полученной с помощью хлорита) обрабатывали 40 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH в течение 10 мин. Смесь подвергали отгонке с паром после добавки 180 *мл* р-ра $MgSO_4 + H_2SO_4$; 500 *мл* дистиллята титровали 0,25 н. NaOH с фенолфталеином. Не найдено разницы в содержании АГ в обезжиренном и необезжиренном джуте. Обработка хлоритом ведет к потере веса образцов и снижению содержания АГ. Так как удаление гемицеллюлоз ведет к снижению АГ, высказано предположение, что часть АГ связывается с гемицеллюлозами.
Л. Беленький

49057. Новые направления в развитии исследования шерсти. Цан (Einige Entwicklungstendenzen der heutigen Wollforschung. Zahn Helmut), Textil-Rundschau, 1957, **12**, № 11, 611—622 (нем.)

Обзор (морфология, строение, сверхсокращение, аминокислотный состав, форма цепей, химия цистина, хим. модифицирование, методы исследования). Библ. 59 назв.
А. Матецкий

49058. Новые методы исследования поперечных срезов волокон с помощью электронного микроскопа. Применение при изучении строения шерсти. Кассенбек, Лево (Nouvelles méthodes d'examen de coupes de fibres au microscope électronique. Application à l'étude de la structure de la laine. Kassenbeck P., Leveau M.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 67, 7—18, (франц.; рез. англ.)

Исследование приготовленных по усовершенствованному способу поперечных срезов волокон шерсти с помощью электронного микроскопа выявило явные различия в структуре клеток орто- и парокортекса. Предполагается, что некоторые свойства и морфологич. особенности клеток ортокортекса вызваны их набуханием в стадии кератинизации, с чем также связана природная извитость волокон.
Т. Анцифрова

49059. Способ выделения чешуйчатого слоя волокон шерсти. Эллиотт, Робертс (A method of isolation of a cuticle sheath from wool fibres. Elliott R. L., Roberts J. B.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 3, 95—97 (англ.)

После окисления шерсти (Ш) кислым р-ром $K_2Cr_2O_7$ и последующего экстрагирования разб. р-ром NH_4OH остается нерастворимое в-во с повышенным содержанием S, составляющее $\sim 2\%$ от исходного веса Ш, и являющееся по данным микроскопич. исследования чешуйчатым слоем, состоящим из эпи- и эндокутикулы (Энд). Электронномикроскопич. изучение выявило, что Энд построена из фибрил диам. 0,15 μ, образованных в свою очередь из микрофибрил диам. 0,05 μ. Такое строение обусловливает образование «впадин» на поверхности поврежденной Ш (напр., после хлорирования). Обнаруживаемая в Энд S присутствует в виде цистина, но причины устойчивости последнего к окислительному действию $K_2Cr_2O_7$ не выявлены.
А. Матецкий

49060. Сверхсокращение шерсти, облученной УФ-светом или йодированной. Хейли, Фьюгелман, Гриффит (Supercontraction of wool irradiated with ultra-violet light or iodinated. Haly A. R., Feughelman M., Griffith June C.), Nature, 1957, **180**, № 4594, 1064 (англ.)

Сверхсокращение (С) волокон шерсти в р-рах LiBr (6 *M* — 10 *M*), не содержащих свободного Br, проходит в 2 стадии: сначала при сокращении до 15%, а затем дополнительно до $\sim 40\%$. Вымывание LiBr водой в 1-й стадии приводит к полному, а во 2-й стадии лишь к частичному возвращению волокон к исходной длине. Предполагается, что в конце 1-й стадии С «вулканизирующими» связями являются прочные полярные связи или вспомогательные вторичные связи (типа существующих в кристаллич. зонах), а также дисульфидные связи, а в конце всего процесса С только последние. Исследования волокон шерсти, подвергнутых УФ-облучению, а также йодированных, показали, что в образовании названных полярных или вторичных связей, разрушение которых действием LiBr делает возможным переход к 2-й стадии С, участвует тирозин.
А. Матецкий

49061. Свойства шерсти, модифицированной действием бифункциональных изоцианатов. Мур, О'Коннолл (Properties of wool modified with difunctional isocyanates. Moore J. E., O'Connell R. A.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 10, 783—787 (англ.)

Обработка шерсти (Ш) диизоцианатами (толуол-2,4-диизоцианатом и гексаметилендиизоцианатом) повышает ее устойчивость к действию горячих р-ров к-т, щелочей и других реагентов в результате образования новых поперечных связей в структуре Ш, а также снижает способность к взаимодействию с кислотными красителями. Мех. свойства волокон Ш при растяжении $< 30\%$ при этом практически не изменяются, но значения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве заметно снижаются. Повышения жесткости и сминаемости Ш при величинах привеса $\leqslant 5\%$ не обнаруживается. А. Матецкий

49062. О динитрофенилировании шерсти. 10. Фритце, Цан (Über die Dinitrophenylierung von Wolle. Fritze E. R., Zahn H.), Biochem. Z., 1955, **327**, № 2, 126—133 (нем.)

Описаны оптимальные условия динитрофенилирования шерсти (Ш) при полном удалении побочных продуктов. Конец процесса определялся р-цией Миллона. Оптимальная т-ра р-ции 60°, продолжительность 1 час. Конц-ия 1-фтор-2,4-динитробензола (**I**) 50 и $NaHCO_3$ 66 ²/₃% от веса Ш. Колич. определения по привесу Ш показали наилучшие результаты при 2-кратном динитрофенилировании по 3 часа каждое. Адсорбированный I полностью отмывается при помощи 0,1 н. HCl. Максим. потери 0,9%. Часть 9. См. РЖХим, 1957, 63659. Ю. Николаев

49063. Реакция цистина шерсти с формальдегидом. Блэкберн (The reaction of the cystine of wool with formaldehyde. Blackburn S.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 11, 506—507 (англ.)

При взаимодействии CH_2O с цистином шерсти (ЦШ) в кислой или нейтр. среде образуется тиазолидин-4-карбоновая к-та (I), а в щел. среде одновременно и лантионин. Обработка шерсти, предварительно восстановленной тиогликолевой к-той, позволяет отличить субфракции ЦШ, одна из которых (В) характеризуется образованием **I**, а другая (А) — дженколовой к-ты (II). Но опыты кислотного гидролиза х. ч. **I** и **II** показали, что в результате обработки кипящим р-ром 5 н. HCl I частично превращается во **II**, и **II** в **I**. Соотношение I и II в получаемых смесях зависит от условий опыта и относительной устойчивости **I** и **II**. Поэтому нельзя установить однозначно, присутствовали ли **I** и II, обнаруживаемые хроматографически в продуктах кислотного гидролиза, в шерсти, обработанной CH_2O, или имели место последующие их взаимные превращения уже в процессе гидролиза. А. Матецкий

49064. Пожелтение шелка. II. Химический механизм. Пинт, Тесье, Роша (Le jaunissement de la soie. II. Son mécanisme chimique. Pinte M. le Ch., Teyssier Y., Rochas P.), Bull. Inst. text. France, 1955, № 52, 17—39 (франц.; рез. англ.)

Пожелтение шелка чаще всего связано с изменениями посторонних примесей (аппретирующих в-в, остатков серицина, продуктов кислотного гидролиза шелка). Чистый фиброин также обнаруживает пожелтение, но лишь при 100° в атмосфере кислорода и водяного пара; при этом происходят разрыв полипептидных цепей, изменение физ.-хим. свойств (уменьшение набухания и анизотропии набухания, увеличение способности к поглощению щелочи). Содержание тирозина не изменяется. Хроматографич. методами установлено, что в состав цепей пожелтевшего в-ва входят гликоколь, аланин и серин. По-видимому, образование этого в-ва происходит в кристаллич., а не в аморфных участках структуры фиброина. Свет не вызывает пожелтения шелка, но способствует его деструкции. Часть I см. РЖХим, 1957, 42437. С. Савина

49065. Свойства волокна зифран. Мак-Интайр (How Zefran performs in fabrics. McIntire O. R.), Mod. Text. Mag., 1957, **38**, № 10, 59—64 (англ.)

Изделия из зифрана (З) (производное полиакрилонитрила) в чистом виде или из его смесей с другими волокнами характеризуются малоусадочностью, несминаемостью, устойчивостью к плесени и микроорганизмам; после стирки они быстро высыхают, не требуя глажения. При испытании, сшитые из З рубашки после 148 стирок и носки в течение 214 дней выглядели, как новые, З окрашивается кубовыми, сернистыми, прямыми, нерастворимыми азо- и металлсодержащими красителями. Н. Цветков

49066. Условия производства и свойства волокна дейнел. Фрёлих (Herstellung, Eigenschaften, färberisches Verhalten und Verwendungsmöglichkeiten der Dynel-Faser. Fröhlich H. G.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 10, 711, 712, 714—716 (нем.)

Для крашения (К) изделий из дайнела (Д) применяют красители дисперсные и металлсодержащие, а также (в меньшей степени) основные, прямые и кубовые. Перед К следует проводить обработку (20—30 мин. 65—70°) 1—20% от веса Д неионогенного смачивающего препарата и 0,5—1% NaOH с последующей промывкой водой. Режим К следует устанавливать с применением т-ры $> 95°$, учитывая при этом особые термопластич. свойства Д и необходимость сохранения его исходного блеска. Совокупность физ.-мех. свойств Д, наряду с его устойчивостью к загниванию, моли, огню, солнечному свету, хим. реагентам, обусловливает целесообразность его применения в чистом виде и в смесях с другими волокнами для изготовления тканей бельевых, одежных, декоративных, мебельных, одеяльных, технич. а также трикотажных изделий. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39519. А. Матецкий

49067. Закономерность процесса разрушения текстильных волокон от действия нагревания или излучения высокой энергии. Зиппель (Gesetzmäßigkeiten beim Abbau von Textilfasern durch energiereiche Strahlung und Wärme. Sippel A.), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 8, 898—904 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор (распад искусств. и синтетич. волокон при нагревании до 140°, действии коротковолнового УФ-облучения и рентгеновских лучей). Отмечено наличие линейной зависимости между $\ln \Phi$ (Φ — разрывное напряжение в *кг/см²*) и $10^4/P$ (P — степень полимеризации). Прочность к свету макромолекулярных волокон характеризуется константой m_0 (относительное число тепло- и светочувствительных молекулярных связей). Библ. 19 назв. Л. Беленький

49068. О радиоактивном загрязнении и его удалении. Сообщение II. Загрязнение текстильных материалов и их последующая очистка. Исида (Ishida Norio), Родо кагаку, J. Sci. Labour, 1956, **32**, № 7, 565—575 (японск.; рез. англ.)

Текстильные материалы загрязняли погружением на 1 мин. в р-р соли Ca^{45} или нанесением капель (0,05 *мл*) р-ров солей Ca^{45}, S^{35} или P^{32}. Загрязненные образцы высушивали и обрабатывали дважды по 5 мин. в воде или р-ре мыла. Содержание изотопов контролировали с помощью счетчика Гейгера до и после промывки. Не обнаружено какого-либо различия в эффективности удаления изотопов водой или р-ром мыла в связи с растворимостью нанесенных солей. Некоторые образцы, загрязненные нанесением определенного числа капель названных р-ров, характеризовались первоначально относительно меньшей

радиоактивностью; но после промывки и озоления число импульсов для них увеличивалось. Это число коррелировало с кол-вом воды, сорбированной на единицу площади и единицу толщины образцов. При погружении в р-р соли Ca^{45} виниловые или каучуковые пластинки, вискозные и шерстяные ткани и суровые хлопчатобумажные ткани загрязнялись меньше, чем другие виды образцов. Соли P^{32} удалялись хуже, чем Ca^{45} или S^{35} (Сообщение I см. J. Sci. Labour, 1955, **31** (12), 836—845) Л. Беленький

49069. Непрерывный двухступенчатый способ расшлихтовки, запаривания и отбеливания тканей врасправку. Пирлинг (Neuentwicklung eines kontinuierlichen Zwei-Stufen-Breitentschlichtungs Dampflaugier- und Bleichverfahrens. Pierling Hans), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 10, 1197—1202 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Новый 2-х ступенчатый способ имеет ряд преимуществ сравнительно с ранее разработанным 3-х ступенчатым (меньшая длительность; равномерность и высокое качество обработки; снижение потерь и др.). Для осуществления метода требуется применять препараты для расшлихтовки, действующие при высоких значениях т-ры (~ 95°), а также вводить в-ва, способные предотвращать окислительное разрушение целлюлозы в этих условиях. Оказалось необходимым внести также ряд изменений в конструкцию оборудования. З. Панфилова

49070. Последующая мерсеризация хлопчатобумажных тканей, обработанных метилолмеламиновыми смолами. Мадзено, Рейнхардт, Маркезич, Рид (Aftermercerization of methylolmelamine resin-treated cotton fabrics. Mazzeno Laurence W., Jr, Reinhardt Robert M., Markezich Anthony R., Reid J. David), Amer. Dyestuff. Reporter, 1957, 46, № 20, 719—724 (англ.)

Последующая мерсеризация (М) тканей (Т), обработанных метилолмеламиновыми смолами, увеличивает их разрывную прочность примерно на 20% и сопротивление истиранию примерно до 100%. Рекомендуется доводить содержание смолы в Т до 6—10% и проводить М в течение 20 мин. при т-ре 25° и конц-ии NaOH 20%. Придаваемые Т свойства устойчивы к повторным стиркам при 70°. Сравнение свойств обработанной смолами Т при предварительной и последующей М показало преимущества второго варианта. О. Славина

49071. Влияние наполнителей на сорбцию миристилсульфата натрия хлопком и углем. Перри, Уэтерберн, Бейли (The effect of builders on the sorption of sodium myristyl sulphate on cotton and on carbon. Perry G. S., Weatherburn A. S., Bayley C. H.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 10, 493—495 (англ.)

Изучалось влияние ряда солей, применяемых в качестве наполнителей (метасиликата Na, тринатрий- и тетранатрийфосфатов, триполифосфата и гексаметафосфата Na, Na_2SO_4 и Na_2CO_3) на величину сорбции миристилсульфата натрия при 50° и при исходной конц-ии 0,1% на хлопке и на угле. Установлено, что все эти соли повышают сорбцию миристилсульфата натрия хлопком, причем сорбция повышается с увеличением конц-ии солей, с повышением заряда аниона и с понижением pH. Ф. Неволин

49072. Валкоспособность шерсти овец и других животных. Лево (Propriétés feutrantes de la laine et des poils animaux. Leveau M.), Bull. Inst. text. France, 1957, № 67, 19—36 (франц.; рез. англ.)

Корковый слой тонкой шерсти ассиметричен и две его части состоят соответственно из двух разновидностей кератина: орто и пара. Второй из них обнаруживает меньшее набухание, чем первый, что в соответствующих условиях вызывает изменения степени извитости волокон и их самопроизвольное свойлачивание. Основные существующие теории валки неспособны объяснить эти явления. Ассиметрия коркового слоя, обусловливающая извитость волокон, лежит в основе большинства проявлений обычной валки. Т. Анцифрова

49073. Регулирование расхода кислоты в валяльно-войлочном производстве. Барр, Мак-Ливи (Acid control in feltmaking. Barr T., McLeavy G.), J. Text. Inst. Proc., 1957, **48**, № 9, P615—P634. Discuss., P635—P636 (англ.)

См. РЖХим, 1958, 20163. А. Болденко

49074. Опыт работы карбонизационной установки типа «Шарпантье». Никитина О. А., Волкова В. П., Текстильн. пром-сть, 1957, № 12, 43—46

Применение карбонизации шерсти в волокне в практике работы Краснодарского камвольно-суконного комбината подтвердило эффективность этой обработки (повышения качества продукции, улучшение расцветок без повреждений шерсти). А. Матецкий

49075. Измерение потенциалов по Доннану в системе окрашенная целлюлоза — водные растворы солей. Нил, Саха (The measurement of Donnan potentials with dyed cellulose and aqueous salt solutions. Neale S. H., Saha P. K.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 8, 381—385 (англ.)

Измерения разности электрич. потенциалов (П) по Доннану в системе окрашенный целлофан/водн. р-ры хлоридов щел. металлов показали, что присутствие адсорбированных окрашенных ионов с отрицательным электрич. зарядом увеличивает отрицательный П целлюлозы. Положительно же заряженные окрашенные ионы могут изменить знак заряда. Измеренные П оказались меньше величин, рассчитанных по теории Доннана, но с учетом обычно допускаемых упрощений они вполне согласуются с современными представлениями о механизме крашения прямыми красителями. В. Уфимцев

49076. Неионогенные капиллярноактивные выравниватели, применяемые при крашении текстильных волокон. Вайбель (Nichtionogene, kapillaraktive Egalisierhilfsmittel beim Färben textiler Faserstoffe. Waibel Heinz), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1955, **9**, № 2, 34—35 (нем.)

Ровнота окраски зависит от скорости, с которой устанавливается равновесное распределение красителя (К) между р-ром и волокном, и от кол-ва К, фиксируемого волокном при равновесии. Выравниватели можно разделить на 3 типа: 1) влияющие только на скорость установления равновесия и не снижающие выбираемости К, которые представляют интерес главным образом при больших значениях модуля ванны, 2) влияющие как на скорость установления равновесия, так и на выбираемость К, сходные по хим. структуре и свойствам с моющими и смачивающими в-вами и поэтому особенно пригодные в условиях крашения плохо подготовленной ткани; 3) значительно снижающие выбираемость К волокном и применяемые в случаях особо трудно окрашиваемых изделий, а также для исправления неровно окрашенных партий. Н. Абрамова

49077. Определение миграционных свойств прямых красителей. Сегарра (Determination of the migratory properties of direct dyes. Cegarra José), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 8, 375—381 (англ.)

Изучено влияние четырех факторов (т-ры, конц-ии электролита, модуля ванны и перемешивания) на миграцию (М) прямых красителей (К) классов A, B и C (Society of Dyers and Colourists. Reports of the Committees on the dyeing properties of direct cotton, vat,

and wool dyes. Bradford, 1952, p. 1). Повышение т-ры при низких т-рах благоприятствует М для К классов А и В в большей мере, чем для класса С. Оптимальная конц-ия электролитов для максим. М выявляется для К классов А и В; у К класса С М с увеличением конц-ии электролита непрерывно уменьшается. Увеличение модуля ванны увеличивает М у К классов В и С, но не класса А. Перемешивание усиливает М во всех случаях. В. Уфимцев

49078. **Определение выцветания текстильных изделий при их эксплуатации. Наков** (Определяне избеляването на текстила при употреба. Наков Л.), Лека промишленост, 1957, **6**, № **1**, 48—51 (болг.)

Для определения прочности красителя к свету окрашенный образец вместе с эталоном (окрашен 0,8% Бриллиантвольблау FFR или Ациланбрильянтблау FFR), дважды выставляют на солнце до полного обесцвечивания эталона (зимой 25 дней, весной и осенью 15 дней, летом 10 дней) и после каждого раза подвергают стирке в р-ре 5 *г/л* мыла при 40° и глаженью, после чего его сравнивают с необработанным образцом. Составлена таблица прочности 10 групп красителей (прямых, нерастворимых азо, кубовых и др.). Установлено, что между показателями прочности к свету и к стирке нет четкой зависимости. З. Бобырь

49079. **Крашение при высоких температурах. Нидерхаузер** (Die Hochtemperaturfärbung. Niederhauser I. P.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1956, № 5, 347—349 (нем.)

Обзор (способы крашения волокна, пряжи и ткани при т-ре $>$ 100°; конструкции оборудования).

З. Панфилова

49080. **Достижения в области крашения при высоких температурах. Фогель, Петер** (Entwicklungen auf dem Gebiete der Hochtemperatur-Färberei. Vogel E., Peter M.), Textil-Rundschau, 1955, **10**, № 4, 175—178 (нем.)

Имеющиеся конструкции аппаратов для крашения (К) при высоких т-рах делятся на 2 типа: а) рассчитанные на проведение начальных стадий процесса при т-рах $<$ 100° с последующим переходом к более высокой т-ре и б) позволяющие устанавливать т-ру $>$ 100° с самого начала К. Аппараты снабжены приспособлениями для отбора проб волокна и р-ров в процессе К, что облегчает подгонку окраски под образец. При К целлюлозных волокон прямыми красителями разрушение последних при т-ре $>$ 100° устраняется в значительной степени добавкой 1 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$. Выявлены также некоторые сернистые красители и (в меньшей мере) кубовые, которые пригодны для К при высокой т-ре, приобретающего наибольшее значение для синтетич. волокон. Н. Абрамова

49081. **Усовершенствование роликовой красильной машины. Чэнь Жэнь-цзинь**, Жаньхуа, 1955, № 6, 256—257

Рекомендуется: 1) заменить ведущие чугунные валы роликовой красильной машины бакелитовыми или фарфоровыми для устранения дефектов от взаимодействия частиц железа с некоторыми в-вами, напр. таннином; 2) установить откидной колпак над красильной коробкой для устранения свободной циркуляции воздуха и уменьшения окисления гидросульфита в целях его экономии; 3) довести до возможного минимума расстояние между рулоном ткани и поверхностью красильного р-ра с целью сокращения пребывания пропитанной р-ром ткани на воздухе; 4) улучшить обычное тормозное приспособление; 5) устранить являющееся одной из причин образования красноватых полос при крашении сернистыми или кубовыми красителями вибрирование ткани при прохождении через красильный р-р путем некоторого увеличения натяжения, регулируемого тормозным приспособлением или, напр., добавочным валом.

А. Зонтнаг

49082. **Крашение и беление чесаной ленты. Юнкер** (Kardenbandfärberei und- bleicherei. Junker), Z. Ges. Textilind., 1955, **57**, № 10, 560—561 (нем.)

Крашение хлопка (Х) в виде чесаной ленты имеет следующие преимущества перед крашением в волокне: 1) экономия красителей и расходов по крашению, так как отходы кардочесания не окрашиваются; 2) отходов при чесании сурового Х получают на 3—4% меньше, чем в случае окрашенного Х; 3) отходы сурового Х легче использовать, чем окрашенного в разные цвета; 4) пряжа из окрашенного или отбеленного Х менее равномерна, чем из окрашенной чесаной ленты; 5) при чесании сурового Х износ кардной гарнитуры меньше, чем при чесании окрашенного Х. Крашение и беление ленты производят в паковках в циркуляционных аппаратах. Н. Абрамова

49083. **Факторы, определяющие успех крашения прямыми красителями. Тейлор** (Factors influencing successful application of direct dyes. Taylor E. M.), Text. J. Australia, 1957, **32**, № 7, 860, 862—863 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 78203. С. Светов

49084. **Применение нейтрогенных красителей. Биндер** (Anwendung von Neutrogenfarbstoffen Binder Maurice), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 7, 742—746 (нем.)

49085. **Пути развития крашения кубовыми красителями по непрерывным способам. I, II. Вайбель** (Entwicklungslinien der Kontinuefärberei mit Küpenfarbstoffen. I, II. Waibel Helmut), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 3, 280—283, 10; № 4, 377—382 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При применении восстановленных кубовых красителей (КК) заменяют гидросульфит ронгалитом. Плюсуют холодным р-ром КК, содержащим ввиду слабого восстановительного действия ронгалита при низкой т-ре КК преимущественно в не восстановленном состоянии. Необходимый для восстановления редокспотенциал достигается только при запаривании. Этим улучшается глубина прокраса и ровнота окраски. Еще лучше проводить плюсование р-рами лейкокислот КК, в которых КК находится в высокодисперсном состоянии, не проявляя сродства к волокну, что обеспечивает его равномерное распределение в толще ткани и хорошую равноту окраски. Кроме того, КК в виде лейкокислоты значительно легче переводится в лейкосоединение, чем при непосредственном восстановлении его на волокне. Для проявления окрасок при суспензионном крашении применяют пропуск ткани после плюсования суспензией КК и щелочно-гидросульфитным р-ром через горячее масло или расплавленный металл (М). При первом варианте достигается лучший прокрас, ровнота и интенсивность окраски, чем при запаривании. Недостатки метода: большой расход дорогого масла (12—25 *л* на 1000 *м* ткани), а также моющего в-ва, необходимого для смывания масла с ткани. Преимущества 2-го варианта: возможность быстрой смены цвета окраски, миним. перевосстановление или омыление КК вследствие большой скорости прохождения ткани через М, наилучшие условия крашения ворсовых тканей (равномерный отжим без повреждения ворса). Недостатки метода: неизбежная потеря дорогого М, невозможность получения интенсивных окрасок трудновосстанавливающимися красителями вследствие малого времени проявления. Перспективен также метод «влажно-запарной», при котором ткань после плюсования суспензией КК, без сушки, поступает в запарную камеру, в нижней части которой расположено 4—6 небольших корыт,

заполненных щелочно-гидросульфитным р-ром и снабженных охлаждением. Огибая направляющие ролики, ткань последовательно проходит через корыта, поступая в промежутках между ними в паровую среду. При указанном способе исключается миграция КК в процессе сушки и достигается хорошее выравнивание окраски. Сравнительно низкая т-ра щелочно-гидросульфитного р-ра уменьшает опасность перевосстановления и смыва красителя в р-р. Н. Абрамова

49086. **Крашение целлюлозных и нецеллюлозных волокон кубовыми красителями. Бардт** (Dyeing cellulosic and non-cellulosic fibres with vat dyes. Bardt Klaus J.), Canad. Text. J., 1957, **74**, № 20, 61—65 (англ.)

Применение при крашении кубовыми красителями (КК) в качестве восстановителя ронгалита взамен гидросульфита Na способствует значительному улучшению ровноты окрасок и облегчает их воспроизводимость на хлопке и вискозе, а также позволяет получать окраски КК на синтетич. волокнах. Создается также преимущество в том, что делается возможным поддерживать высокий окислительно-восстановительный потенциал независимо от кол-ва содержащейся в р-ре щелочи. При повышении pH р-ра сродство КК к целлюлозным волокнам увеличивается, а к нецеллюлозным — уменьшается. Н. Цветков

49087. **Применение кубовых красителей для крашения полиамидных волокон. Сообщения 2, 3, 4, 5. Шёнпфлуг** (Die Anwendung von Küpenfarbstoffen zum Färben von Polyamidfasern. 2, 3, 4, 5. Mitt. Schönpflug Ernst), Melliand Textilber., 1957, **38**, № 2, 171—173; № 3, 301—304; № 4, 435—439; № 5, 555—558 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Ряд марок кубовых красителей (КК) обеспечивает эффективное крашение полиамидных волокон (ПВ) и изделий из них. При надлежащем подборе КК и режимов возможно также крашение смешанных изделий с содержанием целлюлозных волокон. Но и при использовании КК проявляются трудности, вызываемые обычно неравномерностью внутренних напряжений отдельных нитей и участков тканей из ПВ. Наряду с восстановительно-щел. методом применяют лейкокислотный. Лейкокислоты КК проявляют к ПВ (в отличие от целлюлозных) заметно выраженное сродство и ведут себя при этом аналогично кислотным красителям. В ряде случаев лейкокислотный метод является более эффективным. Крашение КК приобретает особое значение для следующих изделий из ПВ: швейных ниток, лент, эффектных нитей для различных изделий, флагов, сетей, шнуров. Даны практич. указания и списки рекомендуемых для отдельных вариантов КК. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 61749. А. Матецкий

49088. **Крашение шерсти корою граната и прочность получаемых окрасок. Космаенко** (Metoda bojenja sa korom od našeg nara na vunenom materijalu i ispitivanja postojanosti obojenja. Kosmaenko Konstantin), Tekstilna ind., 1956, **4**, № 10, 360—361 (сербо-хорв.)

Применение отваров коры граната по методам, принятым для кислотно-хромовых красителей, позволяет получать на белковых волокнах окраски, показатели прочности которых к свету и мокрым обработкам не уступают достигаемым при использовании синтетич. красителей. З. Бобырь

49089. **Добавление сульфата аммония в красильную ванну при крашении сернистыми красителями. Ли Бо**, Жаньхуа, 1955, № 6, 245 (кит.)

49090. **Усовершенствования в крашении и печатании целлюлозных волокон. Роджерс** (Developments in dyeing and printing of cellulosic fibres. Rogers W. F.), Text. J. Australia, 1957, **32**, № 7, 882—884 (англ.)

Выпущенные фирмой Циба цибакроновые красители (К) обладают теми же положительными свойствами, что и их прототип — проционовые К, проявляя также способность фиксироваться на целлюлозных волокнах за счет хим. связей. Высокая прочность и яркость окрасок, а также простота применения названных К обусловливают их большое перспективное значение. С. Светов

49091. **Реакции винилона с ароматическими аминоальдегидами и применение их в крашении винилона. Куроки, Вакамацу, Кониси, Кониси** (Kuroki Bobuhiko, Wakamatsu Kazue, Konishi Fumiya, Konishi Kenzo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 11, 870—873 (японск.)

49092. **Опыт приготовления загустки из геля кремневой кислоты и порошка Amorphaphalus konjac. Тао Чжи-мин, Чэнь Фу-чжоу**, Жаньхуа, 1955, № 5, 186, 187—191 (кит.)

При печатании тканей кубовыми и нерастворимыми азокрасителями возможно применение загусток (З) с содержанием геля SiO_2. Для печатания нерастворимыми азокрасителями пригодны также З из порошка Amorphaphalus konjac, для приготовления которых тонко размолотый порошок этого в-ва (3 *кг*) замачивают в воде (95 *кг*), добавляя для уменьшения пенообразования бобовое или другое масло, и разваривают в течение 2 час. Получаемую З можно применять в слабой кислой или щел. среде. При более высоких значения кислотности или щелочности З обнаруживает снижение вязкости. Лейкосоединения кубовых красителей немедленно разрушают З. А. Зоннтаг

49093. **Влияние введения в состав загусток глицерина и кариона Ф жидкого на вязкость печатных красок и четкость рисунка. Мюллер, Нагель** (Viskositäts- und Druckschärfenbeeinflussung durch Zusatz von Glyzerin und Karion F flüssig zu Druckverdickungen. Müller Wilh., Nagel L.), Textil-Praxis, 1957, **12**, № 7, 705—708, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Карион Ф жидкий (К) (препарат, содержащий 70% шестиатомного спирта — сорбита) вполне может заменить глицерин (Г) в качестве повышающей гигроскопичность добавки к печатной краске. При добавлении К к печатной краске, загущенной трагантом, крахмалом или бритишгумом, четкость рисунка и чистота оттенка печати выше, чем при работе с Г. К менее гигроскопичен, чем Г, и поэтому влажность ткани при запаривании не слишком высока, что предотвращает преждевременное разрушение восстановителя. Нелетучесть К с водяным паром устраняет опасность пересушивания. В пигментной печати добавление К повышает прочность к трению. Н. Абрамова

49094. **Печатание кубовыми красителями. Часть I. Хуан Мао-фу**, Жаньхуа, 1955, № 11, 472—474, 475 (кит.)

Для определения пригодности для печати кубовых красителей (КК) и лучшего способа их применения сравнивают окислительно-восстановительный потенциал КК с «критической величиной» (КВ), представляющей собой соответствующий показатель для поташа-ронгалита, вводимых в данную печатную краску. КК, восстановительный потенциал которых < КВ, пригодны для печати и в большинстве случаев дают хорошие результаты при способе с предварительным восстановлением, а КК, характеризуемые восстановительным потенциалом > КВ, неприменимы по названному способу. Для решения этих вопросов можно также исходить из данных о длительности периода полувосстановления КК. Коэф. фиксации КК на волокне зависит

от конц-ии ронгалита и продолжительности запарки. Даны рекомендации по применению КК отдельных разновидностей и марок. А. Зоннтаг

49095. **Применение теплопередачи в псевдоожиженных средах в процессах обработки текстильных изделий.** Одас (Textile applications of fluid beds. Audas F. G.), Text. Recorder, 1957, 75, № 893, 57—60 (англ.)

Выполнены опыты сушки, крашения, печатания и аппретирования тканей из терилена, найлона и ацетатного шелка с применением в качестве нагревательной среды дисперсии песка или стеклянных бус в спец. аппаратуре. Дисперсию «флюидизируют» (придают свойства жидкости) вдуванием снизу струи горячего воздуха (т-ра 200—290°). Ткань проходит через дисперсию в течение нескольких секунд и освобождается от увлеченных частиц встряхиванием при действии вибрирующего валика. При сушке (155—170°) 85% тепла расходуется непосредственно на испарение воды из ткани. Достигается интенсивное накрашивание (вплоть до черного цвета) при плюсовании дисперсными красителями или дисперсиями азо- и диазосоставляющих в последующем пропуске через нагревающую среду (15—30 сек., 195°). Метод пригоден также для некоторых процноновых красителей. Нерастворимые азокрасители проявляются последующей обработкой в кислом р-ре $NaNO_2$ при 100° (сочетание на волокне). Для найлона этот процесс модифицируют: проводят обработку щел. р-ром или дисперсией азосоставляющей; нагревают 30 сек. при 195°; обрабатывают 1—6 мин. в кипящем р-ре или в дисперсии диазосоставляющей; проводят диазотирование и сочетание, а затем промывку и обработку р-ром мыла. Получены положительные результаты при обработке преконденсатами мочевиноформальдегидных смол в пигментной печати гелизаринами и акраминами, а также при сушке и опаливании пряжи. Л. Беленький

49096. **Синтетические термопластические смолы.** Плесник, Мерт (Synthetické thermoplastické pryskyřice. Plesník Štefan, Mert Oldřich), Textil (Československ.), 1957, 12, № 10, 379—381 (чешск.)

Обзор. Дана характеристика термопластов и методов их применения для шлихтования, тканей. Библ. 9 назв. Л. Песин

49097. **Поглощение хлора хлопчатобумажными тканями, аппретированными смолами.** Шефер (Chloraufnahme durch mit Kunstharzen appretierte Baumwollgewebe. Schefer Werner), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 9, 512—521 (нем.)

Поглощение хлора при отбелке тканей (Т), аппретированных мочевино- или меламиноформальдегидными смолами, создает опасность пожелтения и снижения прочности Т при последующих тепловых обработках (сушке, глажении). Для оценки способности аппретированных Т поглощать хлор лучшим оказывается метод определения содержания активного Cl в белящем р-ре до и после обработки Т. При этом конц-ия активного Cl в исходном р-ре должна быть такой, чтобы после обработки Т не произошло слишком сильного истощения ванны. Хорошо воспроизводимые результаты получаются лишь при низких т-рах хлорирования (20 ± 2°). Величина pH белящей ванны должна лежать в щел. области и поддерживаться постоянной. О. Славина

49098. **Придание тканям малоусадочности химическими способами.** Хаген (Chemische Krumpfung von Geweben. Hagen Fritz), Melliand Textilber., 1956, 37, № 10, 1208—1209 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

При хим. обработке тканей синтетич. смолами, получающей наибольшее применение для придания малоусадочности (а также снижения сминаемости), следует обращать особое внимание на условия процессов отжима и сушки. Необходимо обеспечить проникновение смолы внутрь волокон, а также устранять деформации и натяжение ткани при сушке. Созданы спец. конструкции сушильных машин, а также агрегат для обработки по непрерывному методу. З. Панфилова

49099. **Обработки, снижающие сминаемость вискозных и полушерстяных тканей.** Робинсон (Problémy nekrčivej úpravy viskózových a polovlnených tkanín. Robinson Tibor), Textil (Českosl.), 1957, 12, № 3, 102—107 (словацк.)

Обработка целлюлозных тканей (Т) синтетич. смолами вызывает блокирование свободных OH-групп с образованием поперечных связей между молекулами, а также заполнение межмицеллярных промежутков смолой, стабилизующей волокна и преграждающей доступ воде. В результате гидрофобность и прочность Т повышаются, а способность к набуханию, загрязняемость, сминаемость и другие отрицательные свойства снижаются; придается способность к окрашиванию кислотными красителями, мягкость и плотность. Для возможности завершения обработки при т-ре < 100° рекомендуется применять смеси предконденсатов смол с полисахаридами, более короткие цепи которых облегчают проникновение внутрь волокон, способствуя увеличению (на ~ 30%) кол-ва фиксируемой смолы и повышению качества Т. Смешанные Т из шерсти и вискозного волокна обрабатывают мочевино- или меламиноформальдегидными смолами с последующей сушкой при 95—100°. Обработки эти снижают способность шерсти к свойлачиванию и усадке. З. Бобырь

49100. **Обработка текстильных изделий силиконами.** Натрасс (Silicone finishes on textiles. Nattrass R.), Dyer, 1957, 118, № 2, 109 (англ.)

Для новых модифицированных силиконов (С) (напр. препаратов драйсил №№ 104, 115, 148, 105, 2205), применяемых в виде эмульсий или р-ров в органич. р-рителях, т-ра термич. обработки может быть снижена до 120°, что устраняет разрушение текстильных волокон. В результате обработки С тканям придается водоупорность, мягкость, улучшенная драпируемость, устойчивость к истиранию и прочность к хим. чистке и стирке, что удлиняет сроки их службы. Разработан также способ придания водоупорности путем введения усовершенствованных препаратов в красильный р-р с последующей сушкой на сушильно-ширильной машине, т. е. при использовании обычного оборудования (без необходимости применения спец. аппаратуры для термич. обработки). О. Славина

49101. **Водоупорные брезенты.** Михайлов (Импрегниране на брезенти. Михайлов М.), Лека промишленост, 1957, 6, № 1, 45—48 (болг.)

Для придания водоупорности брезент (Б) пропитывают смесью 1 ч. парафиновой эмульсии (в 1000 *л* эмульсии — 50 *кг* парафина, 16 *кг* мыла и 3,2 *кг* клея) и 4 ч. швейцерова реактива, содержащего 20 *г/л* Cu. Ткань трижды плюсуют указанной смесью и отжимают, а затем высушивают, каландрируют и охлаждают. Б пропитывают суровыми или после крашения кубовыми красителями. Содержание Cu в Б должно составлять 1%. З. Бобырь

49102. **Придание противогнилостных свойств техническим изделиям.** Вежбовская (Impregnacja przeciwgnilna wyrobów technicznych. Wierzbowska L.), Przem. włókienniczy, 1956, 10, № 4, Biul. Inst. włókiennictwa, 8 (польск.)

Приведены лабор. и производственные опыты пропитки нафтенатом Cu (I) и анилидом салициловой к-ты (II) сапожных ниток льняных и из рами, речных хлопчатобумажных сетей, канатов и тесьмы из

вискозного волокна, а также пожарных шлангов. Были применены по одинаковому способу также смеси р-ров нафтената NH_4 и аммиачного р-ра $CuSO_4$ (III), аммиачного р-ра II с или без добавления III. Наилучший результат получен с I. M. Kowalski

49103. **Влияние текстильных вспомогательных веществ на загрязняемость текстильных изделий из перлона. I. Виклейн** (Beeinflussung der Schmutzaufnahmefähigkeit von Textilien aus Perlonfasern durch Textilhilfsmittel. I. Wicklein Albert), Faserforsch. und Textiltechn., 1957, 8, № 6, 230—239 (нем.; рез. русск., англ.)

Способность текстильных изделий из перлона к восприятию загрязнений может быть снижена соответствующей подготовительной или заключительной обработкой вспомогательными в-вами типа, напр., синтетич. смол, гидрофобирующих в-в (велана), тонкодисперсных окислов металлов — сольтекса 14 (SiO_2), лепандина 20 (Al_2O_3), даротина 40 ТО (TiO_2), аппретирующих в-в (крахмала и эфиров целлюлозы). Лучшие результаты показал продукт СА 4095 (состав не приведен). Для искусств. загрязнения изделий брали сухую пигментную уличную пыль; оценку загрязняемости производили на основе оптич. определения «посерения» образцов по соответственно градуированной шкале. О. Славина

49104. **Войлока из синтетических волокон (способ выработки, химические, механические и физические свойства). Фрёлих** (Die Herstellung von Filzen aus synthetischen Fasern sowie deren chemische, mechanische und physikalische Eigenschaften. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 17, 715—720 (нем.)

Из спец. разновидностей синтетич. волокон, не обладающих валкоспособностью, напр. из штапельного полиэфирного волокна дакрон, характеризуемого высоким показателем усадки (до 50—75%), вырабатывают войлока на сконструированном для этой цели оборудовании. Ватку после кардочесания пропускают при скорости 2—5 *м/мин* через игольчатую машину, где действием игл особого профиля вызывают взаимное перепутывание волокон, затем действием тепловой обработки (кипящая вода, пар, горячий воздух) создают условия усадки полуфабриката, подвергаемого в заключение короткой стабилизации при 200°. Получаемые войлока имеют ряд преимуществ сравнительно с шерстяными (повышенная устойчивость к нагреву, микроорганизмам, моли, хим. реагентам, прочность, сопротивление истиранию). А. Матецкий

49105. **Проклеивание фетровых изделий из шерсти овец и других животных. Фрёлих, Маркс** (Zur Kenntnis der Vorgänge beim Steifen von Filzen aus tierischen Haaren. Fröhlich H. G., Marx E. L.), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 9, 358—361, № 10, 394—395 (нем.)

Сравнительное испытание показало, что препараты типа синтетич. смол превосходят обычно применяемый шеллак по эффекту проклеивания, но уступают ему в части придаваемой эластичности и водоупорности. Лучшие результаты дали из числа первых — препарат вибатекс; из разновидностей шеллака — небеленые сорта. Достигаемый эффект тем выше, чем выше содержание к-ты в фетре (Ф) и т-ра при сушке. Оба эти фактора способствуют проникновению и осаждению проклеивающего в-ва внутри Ф и волокон. Особое место занимают препараты, не чувствительные к действию воды и к-т, напр. аппретан THL, образующие на Ф как бы поверхностную пленку и применяемые преимущественно для специзделий. А. Матецкий

49106. **Теория и практика применения активаторов химической чистки в различных концентрациях. Хесс** (Ueber die Anwendungskonzentration der Reinigungsverstärker in Theorie und Praxis. Hess R.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 8, 554—567 (нем.)

Для улучшения эффекта хим. чистки к р-рителю добавляют спец. активаторы (А) в конц-ии 10—40 *г/л*. Необходимо также регулировать конц-ию воды, содержащейся в органич. р-рителе. Для удаления с волокна растворимых в воде загрязнений важнейшими факторами являются хим. природа А; способность А поддерживать в растворенном состоянии возможно большее кол-во воды; достаточно высокое содержание в р-ре воды, остающейся после достижения равновесного ее распределения между р-ром и волокном; высокий предел насыщения р-ра водорастворимыми загрязнениями. Подробно рассмотрены указанные факторы, а также недостатки и преимущества применения А в различных конц-иях. Н. Абрамова

49107. **Значение морских водорослей. Часть I. Общие данные. Шульцен** (Die Bedeutung der Meeresalgen. I. Teil. Allgemeines. Schulzen Herbert), Z. ges. Textilind., 1957, 39, № 22, 940—946 (нем.)

Обзор (биологич. данные; происхождение; разновидности; физ. и хим. свойства и области применения альгинатов; в частности при отделке тканей). Н. Цветкова

49108. **Краткая систематика применяемых в крашении вспомогательных веществ. Хёйзер** (Kleine Systematik der Färbereihilfsmittel. Heuser), Z. ges. Textilind., 1955, 57, № 6, 317—318 (нем.)

Краткая классификация вспомогательных в-в, главным образом выравнивателей, по их хим. строению и механизму взаимодействия с красителями и волокнами. Н. Абрамова

49109. **Определение влажности текстильных материалов электрическими методами. Кауфман** (Die Feuchtigkeitsbestimmung an Textilien auf elektrischem Wege. Kaufmann D.), Melliand Textilber., 1957, 38, № 8, 937—939 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Общие принципы измерения влажности текстильных материалов по электропроводности. Библ. 2 назв. Л. Беленький

49110. **Номограмма для расширения пределов измерений с помощью ареалометра. Таллант** (Nomograph for extending the range of the arealometer. Tallant John D.), Text. Res. J., 1957, 27, № 6, 436—438 (англ.)

Предложена номограмма для расширения пределов измерений уд. поверхности хлопка *A мм²/мм³* с помощью ареалометра (Hertel K. L., Craven C. J., Text. Res. J., 1951, 21, 765—774) для навесок от 75% нормальной массы (0,152 *г*) до 100% при возможности использования для навесок $> 100\%$. Номограмма составлена с помощью выражения $(A^2L \quad L/m)^{1/2} = 31{,}04\ L/m - 15{,}20$, где L — длина вкладываемого в прибор тампона хлопка в дюймах и m — величина навески в *г*. Л. Беленький

49111. **Упрощенный анализ растворов, применяемых при частичном ацетилировании хлопка. Бурас, Купер, Крус** (Simplified control analyses of solutions used in partial acetylation of cotton. Buras Edmund M., Jr, Cooper Albert S., Cruz Manuel D.), Analyt. Chem., 1958, 30, № 1, 104—107 (англ.)

Разработан быстрый, простой метод колич. анализа смешанных р-ров: уксусный ангидрид (I) — уксусная к-та — хлорная к-та и уксусная к-та — вода — хлорная к-та. Хлорную к-ту определяют титрованием бифталатом калия в присутствии *n*-нафтолбензоина. Содержание воды или I определяют по объему нижнего слоя, выделяющегося при расслоении после добавления и смешивания с испытуемым р-ром органич. р-рителя —

варзоля различных марок. При этом пользуются заранее составленными кривыми зависимости между выделяющимся объемом и процентом содержания воды или I с учетом различного содержания хлорной к-ты. Этот способ пригоден для определения содержания I $\leqslant 55\%$. При содержании I в пределах 33—100% определяют объем варзоля, при добавлении которого происходит помутнение р-ра. В этом случае содержание I в процентах можно вычислить по ур-нию $v \times I = 754 \pm 26$, где v — объем варзоля в *мл*. Результаты определений близки к данным, получаемым по стандартному методу. Н. Соколова

49112. **Новый метод обнаружения повреждений шерсти. Митра** (A new technique for the detection of damaged sheep-wool. Mitra S. K.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 4, № 1, 12—14 (англ.)

Для быстрого (15—20 мин.) обнаружения повреждений белой шерсти волокна исследуемого образца выдерживают 5 мин. в р-ре красителя (К) синего для хлопка (0,05 *г* К в 10 *мл* дистил. воды и 20 *мл* глицерина с добавкой 10 *г* фенола и 10 *мл* молочной к-ты), промывают в 2—3 сменах воды и высушивают, отжимая между фильтровальной бумагой. Последующее микроскопич. исследование позволяет выявить соотношение в процентах между числом окрашенных поврежденных и частично поврежденных, а также белых неповрежденных волокон. А. Матецкий

49113. **Оценка степени удаления загрязнений с хлопчатобумажных тканей. Даймонд, Левин** (Evaluation of soil removal from cotton fabrics. Diamond W. J., Levin H.), Text. Res. J., 1957, **27**, № 10, 787—795 (англ.)

Для искусств. загрязнения хлопчатобумажной ткани (Т) на ней осаждают цирконилфосфат (I) с содержанием определенного кол-ва P^{32}. Частицы I величиной $< 1\ \mu$ соприкасаются с тонкой структурой поверхности волокон и областей между ними и прочно фиксируются в Т. Это способствует высокой точности и воспроизводимости результатов определений, основанных на измерении величины β-излучения P^{32}. При испытаниях на Т наносят сначала р-р K_2HPO_4 (0,66 *M*) с определенным кол-вом P^{32} и затем через 10 сек. р-р $ZrO(NO_3)_2$ (0,15 *M*). Через 1 мин. полоску в висячем положении погружают без размешивания при 24° в не содержащую ионов воду, замачивают 10 мин., вынимают, дают избытку воды стечь и сушат при 52° в течение 16—60 час. Загрязненная по описанному способу Т может служить для оценки эффективности действия испытуемых конструкций промывного оборудования и моющих препаратов. О. Славина

49114. **Кислотные красители для шерсти: новый метод оценки их свойств.**— (The acid wool dyestuffs. A new method of testing dyeing properties.—), Text. Mercury and Argus, 1957, **137**, № 3564, 147—148, 160 (англ.)

Разработан хроматографич. метод определения скорости и степени выбирания, а также миграции кислотного красителя (КК) на шерсти. Стеклянную трубку длиною ~ 70 *см* с диам. 1,5 *см*, снабженнную обогревом, плотно и равномерно заполняют дисками из мягкого фетра, после чего вливают небольшое кол-во кипящего р-ра КК. КК при этом окрашивает верхние фетровые диски. Затем через колонку производят циркуляцию красильного р-ра, не содержащего КК. Скорость и интенсивность распределения КК в толще шерсти при этом характеризуют скорость выбирания КК волокном и способность его к миграции. Н. Абрамова

49115. **Определение прочности окрасок к свету. Стейплс** (The determination of colour fastness to light. Staples M. L.), Canad. Text. J., 1957, **74**, № 13, 81—85 (англ.)

Обзор современного состояния вопроса об определении прочности окрасок текстильных материалов к свету. Библ. 30 назв. Л. Беленький

49116. **Аппарат «термотест» для определения прочности окрасок к возгонке.**— (Appareil — thermotest — pour détermination de la solidité à la sublimation des teintures —), Teintex, 1957, **22**, № 5, 343—344, 347 (франц.)

Аппарат состоит из металлич. станины, на которой располагается планка с контролируемым образцом и серии (13 шт.) одинаковых металлич. пластин (П), расположенных на внутренней стороне откидной крышки в ряд, параллельно друг другу. П прижимают на определенное время к полоске белой ткани, покрывающей контролируемый окрашенный образец. С помощью источника тока и реостата 12 П нагревают, создавая определенный температурный перепад от № 1 до № 12 (№ 13 не нагревают), напр. 105—162°; 135—217° или 160—270°. Аппарат позволяет определить т-ру начала сублимации и максим. сублимации красителей; т-ру размягчения, начала плавления и разрушения волокнистых материалов; т-ру пожелтения тканей; поведение аппретирующих в-в при различных т-рах; влияние термич. и хим. обработок на перечисленные свойства и т. д. Приведена таблица значений т-ры начала возгонки ряда красителей. Л. Беленький

49117. **Оценка изменений интенсивности окрасок. Применение серых шкал и колориметра. Гиббонс, Ки** (Assessment of change in colour use of grey scales and colorimeter. Gibbons G. C., Key G. E.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, **73**, № 6, 263—264 (англ.)

Выполнено сравнение большого числа окрашенных образцов разными наблюдателями и в различных фабричных лабораториях по интенсивности и по оттенку окраски с использованием стандартной международной геометрич. серой шкалы и фотоэлектроколориметра (ФЭК). Получена хорошая сходимость результатов оценки у разных наблюдателей при пользовании серой шкалой. Измерения с помощью ФЭК хорошо согласуются с визуальной оценкой интенсивности, но дают некоторое расхождение при определении отличий в оттенках. Высказаны соображения о практич. ценности прибора ФЭК и серой шкалы. Л. Беленький

49118 К. **Технология шлихтования хлопчатобумажной пряжи. Рыбакова В. М.** Иваново, Книгоиздат, 1957, 165 стр., илл., 5 р. 10 к.

49119 П. **Восстановление влажности хлопка. Спикс, Гриффин** (Method of moisture restoration to cotton. Speakes Charles C., Griffin Anselm C., Jr.). Пат. США 2747234, 29.05.56

Для создания оптимальных условий первичной обработки хлопка предлагается регулировать содержание в нем влаги на различных стадиях хлопкоочистки увлажнением р-рами смачивателей, влажным паром и другими источниками влаги. Увлажнение рекомендуется проводить для хлопка-сырца: а) перед очисткой от сорных примесей, доводя влажность до 5%; б) перед отделением волокна от семян на волокноотделителях, увеличивая влажность до 6—8%. Очищ. волокно увлажняют перед запрессовкой в кипы до влажности 8—12% для обеспечения сохранения после транспортировки кондиционной влажности 8,5%. С. Светов

49120 П. **Способ и аппарат для обработки текстильных материалов в ванне из расплавленного металла** (Framgangsmåte og apparat for behandling av tekstilmaterialer og liknende materialer med bad av smeltet

33*

metall) [Standfast Dyers & Printers Ltd]. Норв. пат. 83556, 26.04.54

Способ обработки тканей при пропуске через ванну с расплавленным металлом (РМ) отличается тем, что ткань пропускают через красильный р-р в коробке без дна, нижний конец которой опущен в РМ, затем через слой РМ и через коробку с р-ром для последующей обработки окрашенной ткани. Ткань и р-ры перед вводом в РМ подогревают до т-ры выше т-ры затвердевания металла. Для предупреждения выпадения осадков, загрязняющих РМ при использовании гидросульфитного куба, к последнему добавляют антиоксидант, напр., редуцирующий сахар, альдегид или дубильную к-ту. К. Герцфельд

49121 П. Способ крашения изделий из смесей шерсти и акрилонитрильных волокон. Бидгуд (Process for dyeing a wool-acrylonitrile fiber mixture. Bidgood Lee, Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2764466, 25.09.56

Крашение смесей шерсти (Ш) и акрилонитрильных полимеров (АП), содержащих $\geqslant 40\%$ акрилонитрила, проводят в 2 стадии, осуществляемые в любой последовательности. Ш окрашивают кислотными красителями (К). Для крашения АП применяют при т-ре 70—125° основные К в присутствии 2,5—15% от веса изделия водорастворимой алифатич. карбоновой к-ты (напр. уксусной), 0,1—2% неионогенного вспомогательного в-ва — производного окиси этилена (напр. полиоксиалкиленового производного высокомолекулярного алифатич. спирта). Способ применим для смесей с содержанием Ш 5—95%. А. Матецкий

49122 П. Обработка окрашенных волокнистых материалов. Стрек (Aftertreatment of dyed fibrous material. Streck Clemens), [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2768053, 23.10.56

Ткани (или другие текстильные материалы), окрашенные путем образования на волокне нерастворимых азокрасителей, содержащих в *o,o'*-положении к азогруппе группы (напр., OH, OH), способные образовывать комплексные соединения с металлами, после крашения подвергают обработке, улучшающей оттенок и повышающей прочность окраски к свету и хлору. Обработка состоит в пропитывании тканей щел. р-ром мыла и соединений металлов Cu, Co, Ni, способных образовывать комплексные соединения с красителями (напр., $CuSO_4$; $CuCl_2$; $Cu(C_2H_3O_2)_2$; $CoCl_2$; $NiSO_4$ и др.). Для предупреждения возможного осаждения металлов к р-ру добавляют алифатич. окси- или аминокислоты (напр., глицин, винную к-ту, гликолевую к-ту). Пример: 50 *г* хлопчатобумажной ткани, окрашенной сочетанием 4-амино-2,5-диметокси-4'-нитроазобензола и 2-окси-3-нафтанилида, обрабатывают 5 мин. кипящим р-ром, содержащим в 1 *л* воды: 3 *г* мыла, 0,5 *мл* 28%-ного р-ра NaOH и 0,5 *г* $CuCl_2$. Последний лучше добавлять после подогрева ванны до 70—100°. Ткань окрашивается в более темный блестящий черный цвет, и окраска характеризуется более высокой прочностью к свету и хлору сравнительно с образцом, который после крашения подвергали обработке только р-ром мыла. С. Светов

49123 П. Способ повышения прочности окрасок и печати, полученных с помощью сернистых красителей. Рат, Краббе, Шабель, Ниттингер, Буркхардт (Verfahren zur Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken mit Schwefelfarbstoffen. Rath Hermann, Krabbe Bernhard, Schabel Joachim, Nittinger Karl-Heinz, Burkhardt Hugo). Пат. ФРГ 952619, 22.11.56

В развитие пат. 907643 (см. РЖХим, 1957, 100696) предлагается обрабатывать окрашенный материал после непродолжительного его ополаскивания и сушки 10 мин. при 70—90° би- или полифункциональными в-вами, напр. алифатич. или ароматич. ди- или полигалогенидами, дикарбоновыми к-тами или диальдегидами, которые образуют с красителями стабильные продукты обмена. Предусматривается также возможность проведения описанной обработки в присутствии восстановителей и при нанесении р-ра плюсованием с последующим запариванием. Можно также применять вместо нерастворимых органич. галогенидов водорастворимые четвертичные аммониевые или пиридиниевые соединения, выделяющие при нагреве галогениды. Рекомендуется, напр., применять водорастворимую четвертичную или третичную соль, получаемую из 1,4-дихлорбутена- (2) и тиодиэтиленгликоля или гексаметилентетрамина, а также четвертичную соль из бензолсульфо- или бензолдисульфохлорида и гексаметилентетрамина. Б. Шемякин

49124 П. Способ нанесения на ткани цветных узоров, в частности репродукций рисунков (Sätt för anbringande av färgade mönster på väv, speciellt för framställning av repreduktioner av målningar) [G. J. Lutje Wooldrik]. Шведск. пат. 157631, 22.01.57

Нанесение на ткани, предварительно аппретированные синтетич. смолами, цветных узоров проводят по способу декалькомании при переводе рисунка с бумаги. Применяемые поливиниловые или полиакриловые смолы наносят на ткань в таком кол-ве (напр. 10—20 *г/м²*), которое не отражается на структуре и внешнем виде ткани. Перенос рисунка производят при 50—180° под давл. 3—10 *атм*, напр., пропуская через каландр при 120—140° со скоростью 3 *м/мин*. К. Герцфельд

49125 П. Обработка хлопчатобумажных тканей для повышения их блеска. Каулс, Чаннамеа (Treatment of cotton fabrics to increase their lustre by applying mercerizing caustic soda and heavy pressure. Cowles Roderick J., Ciannamea Nicholas A.), [Cluett, Peabody & Co., Inc.]. Пат. США 2769685, 6.11.56

Для придания хлопчатобумажным тканям (Т) постоянного, не исчезающего при многократных стирках блеска разработан следующий способ обработки их NaOH с последующим прессованием на тяжелых каландрах. Т замачивают водн. р-ром NaOH, по конц-ии соответствующим р-ру, применяемому для мерсеризации, до набухания и перехода волокна в пластич. состояние. Затем Т в натянутом состоянии (как при мерсеризации) промывают водой т-ры < 40° до тех пор, пока в Т останется < 3,5% NaOH и ее натяжение значительно снизится в результате релаксации. После промывки Т с волокнами, набухшими от воды, прессуют на каландрах под большим давлением для расплющивания нитей, закрепляют образовавшиеся при прессовании деформации волокон и Т обработкой горячей водой, нагреванием или сушкой и удаляют из Т остатки NaOH. После прессования и последующей обработки Т происходят необратимые изменения структуры целлюлозы, способствующие сохранению блеска Т. Приведены схема и описание установки для проведения обработки. С. Светов

49126 П. Способ нанесения на целлюлозные ткани несмываемого аппрета. Эриксон, Ландквист (Sätt vid behandling av tyger av cellulosamaterial i och för erhållande av s. k. beständig appretur. Erikson A., Landquist N.) (Rydboholms AB). Шведск. пат. 156226, 25.09.56

Для нанесения на целлюлозные ткани (Т) несмываемого аппрета их пропитывают водн. р-ром термореактивной смолы и пропускают (до термич. обработки) через усадочную машину с прессом, развивающим давл. 20 *кг/см* ширины Т, регулируя процесс так, чтобы величина усадки компенсировала удлинение, созда-

ваемое при прессовании. Преимущество способа в том, что обычно применяемое каландрирование, связанное со снижением прочности Т, заменено пропуском через усадочную машину, не вызывающим ослабления Т.

К. Герцфельд

49127 П. **Продукты конденсации акролеина с формальдегидом и применение их для обработки целлюлозных тканей. Гагарин, Репокис** (Acrolein-formaldehyde condensation products and process of applying the same to cellulose fabric. Gagarine Dmitry M., Repokis Henry) [Dan River Mills, Inc.]. Пат. США 2771337, 20.11.56

Разработан способ придания тканям (Т) из целлюлозных волокон безусадочности и несминаемости, устойчивости к стирке в условиях относительно высокой щелочности (pH $\sim$12) без одновременного поглощения Т хлора при применении в процессе стирки хлорсодержащих соединений. Т, свободную от щелочи, пропитывают водн. р-ром, содержащим 0,1—5% кислого катализатора (напр., $MgCl_2$) и 5—50% продукта конденсации акролеина и CH_2O (П), полученного конденсацией (в присутствии небольшого кол-ва ($<$ 5%) щел. катализатора, напр. Na_2CO_3) исходных в-в в соотношении 1 моль акролеина на 1—6 молей CH_2O. Обработанную Т высушивают и подвергают термич. обработке. Перед пропиткой Т может быть подкислена до остаточного содержания щелочи $<$ 0,01%. В конденсируемый продукт может быть добавлено 1—10% крахмала. Пример: хлопчатобумажную рубашечную Т с содержанием щелочи $<$ 0,01% по NaOH обрабатывают 12%-ным р-ром П, приготовленного из 25,4 *кг* акролеина, 147,5 *кг* CH_2O (37,5%-ного) и 0,45—3,6 *кг* Na_2CO_3 и содержащего катализатор — 0,25% $MgCl_2$, на плюсовке с отжатием до содержания р-ра в Т 75% от ее веса. Затем Т высушивают и прогревают при 170°.

С. Светов

49128 П. **Способ удаления пуха. Паллос** (Lint removing process. Pallos John L.), Пат. США 2759860, 21.08.56

Для удаления пуха с поверхности тканей (шерстяных, бархата и др.) щетину щеток предварительно смачивают мягкой, растворимой в масле копаловой смолой (без примесей летучих масел), содержащей манкопалолевую к-ту и становящейся полужидкой при прибавлении касторового масла.

О. Славина

49129 П. **Способ изготовления тканей для полирования. Хеслер, Беккер** (Verfahren zur Herstellung von Poliertüchern. Hessler Willi, Becker Wolfgang) [Werner & Mertz A.-G.]. Пат. ФРГ 963147, 2.05.57

Для изготовления тканей для полирования на одну сторону ткани или бумаги под давлением металлич. валом при нагревании наносят спец. воск (В) иногда с добавкой до 10% полисилоксанов. Обычные способы пропитки ткани р-ром или эмульсией В с добавкой животного, растительного или минер. масла не обеспечивали требуемого эффекта: В прочно удерживался волокнами ткани и плохо передавался полируемому предмету. Увеличение же кол-ва В вызывало жесткость ткани. При новом способе ткань получается мягкой и бархатистой, В тонким равномерным слоем распределяется по ее поверхности и легко передается полируемому предмету. Способ дает возможность изготовлять ткань для полировки в виде бесконечного полотна.

Н. Цветков

См. также: Строение и св-ва: кератина 17561Бх; шелка 17566Бх. Придание водоотталкивающих св-в текстильным изделиям 48961. Пропитка хирургических ниток и перевязочных средств смолами 48767. Полимеры для пропитки текстильных изделий 48772, 48794

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

49130. **Использование кожевенных отходов. Наюдамма, Лакшминараяна** (Utilisation of leather waste. Nayudamma Y., Lakshminarayana J.), Altech, 1956—57, 6, 133—138 (англ.)

Кожевенный спилок, обрезь, лоскут, стружка и пыль могут быть использованы для переработки в мелкие кожаные предметы, прокладки, искусств. кожу, клей, желатину, искусств. удобрения. Даны рецепты регенерирования хрома из стружки хромовых кож, использования этой стружки при варке хромовых экстрактов. Отходы кожи растительного дубления могут служить сырьем для получения аминокислот. Кожаная пыль с успехом используется при приготовлении грунта, глянца и покрывных красок (до 50%) для отделки кожи. Кожаный лоскут употребляют для верхнего покрова дорог, что делает их бесшумными, нескользкими и упругими.

З. Лебедева

49131. **Новые исследования в области строения коллагена. Михайлов А. Н.,** (Nouvelles conceptions et récents travaux dans le domaine du collagène. Mikhailov), Rev. techn. inds cuir, 1957, 49, № 11, 238—239 (франц.)

Сообщение на пятом Международном конгрессе химиков-кожевников в Риме о работе по изучению тонкой структуры коллагена (К). С помощью многократной обработки К (полученного из шкурок крыс и морских свинок) цитратным буффером К разделяли на два компонента — цитратную вытяжку, названную «проколлагеном», и остаток «колластромин». Они различны по хим. составу, дают различную электронномикроскопич. картину и по-разному окрашиваются при гистологич. анализе. К содержит $\sim$ 20% проколлагена и 80% колластромина. Предложена новая теория многофазного строения К.

Д. Горин

49132. **Технология хромового дубления. Кене** (On the technique of chrome tanning. Kaehne Fritz), Tanner, 1957, 12, № 6, 195—198 (англ.)

Рассмотрены применяемые для дубления хромовые соли: подщелоченные сернокислые соли хрома без добавления и с добавлением маскирующих в-в (формат кальция или натрия, декалтал N, импленал UR, нейтриган), сухие дубящие соли хрома, дубящие соли хрома, полученные восстановлением бихромата калия органич. в-вами в присутствии к-ты. Описаны процессы дубления хромовыми солями. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 45453.

С. Бреслер

49133. **Водонепроницаемая кожа. Кшивицкий** (Wodoodporne bukaty chromowe (waterproof). Krzywicki E.), Przegl. skórzany, 1957, 12, № 6, 143—146 (польск.)

Описано изготовление водонепроницаемых кож хромового дубления. Приведены требования, предъявляемые к сырью, его предварительная подготовка и очистка, методика дубления и отделки полуфабриката.

Я. Штейнберг

49134. **Результаты исследовательских работ. Производство погонялочных ремней хромово-серным комбинированным методом дубления. Бозе** (Research bears fruit. Practical demonstration № 3. Process № 2: manufacture of picking band leather by the sulphur-chrome combination tanning method. Bose S. N.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, 3, № 11, 419—422 (англ.)

Приведена подробная методика произ-ва.

З. Лебедева

49135. **Результаты исследовательских работ. Производство шевро однованным методом хромового дуб-**

ления. Деб (Research bears fruit. Practical demonstration № 5. The manufacture of glace kid leather by one bath chrome tanning. Process № 1. Deb J. C.), Bull. Centr. Leather Res. Inst., 1957, **3**, № 11, 423—428 № 12, 459—466 (англ.)

Приведена подробная методика произ-ва. З. Лебедева

41936. **Применение полифосфатов для дубления кожи.** Мерло, Кубедду, **Рамондетти** (Fosfati complessi nelle operazioni di concia. Merlo Luigi, Cubeddu Tommaso, Ramondetti Antonio), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, **33**, № 7, 505—515 (итал.)

49137. **Новые устойчивые красители в кожевенной промышленности.** Керк (New dyeing processes create full range of fast colours in leather industry. Kirk J. S.), Text. J. Australia, 1957, **32**, № 7, 854 **60**, № 5, 128; Australas. Leather Trades Rev., 1957, **53**, № 9, 11, 13 (англ.)

Краткий обзор красителей для крашения кож и областей их применения. И. Этингоф

49138. **Механизм процесса жирования эмульсиями и свойства некоторых жирующих материалов.** Муртхи (The mechanism and importance of fat liquoring and the properties of some oils used in fat liquors. Murthi K. V. S.), Tanner, 1957, **12**, № 3, 87-92 (англ.)

Присутствие сульфированных или сульфатированных жиров в эмульсии способствует легкости проникновения жиров в толщу кожи и сообщению коже мягкости. Для хромовой кожи рекомендуется сульфированные жиры комбинировать с р-рами мыла, образующими на хромированных волокнах нерастворимые мыла. Добавка минер. масел несколько задерживает проникновение сульфированных жиров и способствует жированию наружных слоев кожи. Минер. масла защищают животные и растительные жиры от окисления и гидролиза, от образования липких продуктов. Яичный желток препятствует отложению жиров в поверхностных слоях кожи и способствует проникновению жира в толщу кожи. Лецитин, содержащийся в яичном желтке, предохраняет жиры от окисления и полимеризации и является хорошим эмульгатором. Яичный желток увеличивает проникновение жира через бахтармяный слой и уменьшает содержание жира в лицевом слое. Жирующие материалы проникают в кожу из эмульсий лучше всего при pH ~5,5 и затем осаждаются на волокнах кожи. Во время сушки и тяжки кожи жиры продолжают перемещаться во внутренние слои кожи. Соотношение сульфированных и несульфированных жиров в эмульсии зависит от желаемых свойств кожи. З. Лебедева

49139. **Шлифованная хромовая кожа с искусственной мереей.** Хинш (Schleifbox, genarbt. Hinsch H.), Leder, 1957, 8, № 111, 278—280. Diskuss., 280—281 (нем.)

Искусственная мерея уменьшает кол-во лицевых пороков. Составные части грунта, покрывной краски и аппретуры-глянца такие же, как и для гладкой хромовой кожи с шлифованным лицевым слоем. Грунт состоит из: 1) водн. казеиновой или другой пластифицированной покрывной краски нужного цвета; 2) определенного кол-ва анилинового красителя, 3) связующего полимера или смеси различных полимеров, 4) мягчителя (ализаринового масла и др.), 5) в-ва, предохраняющего покрывную пленку от затвердевания при низких т-рах, 6) воды, 7) смачивающего в-ва, особенно когда кожа плохо поддается грунтовке. В покрывную краску можно добавлять определенное кол-во белковых и пластифицирующих в-в, воска, эмульсий нитроцеллюлозных лаков и т. д. После грунтовки вручную жесткой волосяной щеткой производят прессование гладкой плитой или утюжку. Затем кожи покрывают краской с помощью распылителя, сушат, обрабатывают аппаратурой, прессуют гидропрессом или альтермашиной. Двухцветные кожи идут для пошива верха обуви, но они очень плохо или вовсе не поддаются ремонту. Возможно изготовление двухцветной кожи при использовании электростатических токов высокого напряжения для нанесения второго цвета. Д. Горин

49140. **Сушка кожи.** Дуглас (Leather drying. Douglas G. W.), Tanner, 1957, **12**, № 4, 127—130 (англ.)

Равномерная сушка кож при заданном режиме обеспечивает хорошее качество и цвет кожи. Правильная сушка особенно необходима для краснодубных кож; неправильная сушка может вызвать мигрирование таннидов на поверхность, их окисление, образование темных пятен, ломкость кожи. Хорошими являются сушилки с системой вентиляторов, подающих подогретый воздух снизу равномерно по всему помещению и удаляющих обработанный воздух сверху. Еще лучше туннельные проходные сушилки с автоматич. передвижением кож навстречу вдуваемому подогретому воздуху. З. Лебедева

49141. **Зависимость между качеством сырья и качеством готовой кожи.** Хок, Лоллар (Some notes upon hide and leather quality interrelationships. Hauck Raymond, Lollar Robert M.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, **52**, № 7, 361—393. Discuss., 393—395 (англ.)

Приведен обзор работ по изучению влияния условий консервирования шкур на качество и выход готовой кожи. Критически рассмотрены аналитич. показатели и методы исследования сырья. Наиболее подходящим местом взятия образцов для хим. анализа является участок шкуры возле хребтовой линии, удаленный на 50—70 *см* от начала хвоста. При хим. анализе определяют содержание влаги, золы, общего азота и оксипролина. Серия опытов, проведенных авторами в полузаводских условиях со шкурами, законсервированными тотчас после убоя и после 48 час. пролежки при т-ре ~ 20°, показала, что качество сырья во втором случае хуже, чем в первом, а выработанные из них кожи по качеству почти не отличались друг от друга. Наиболее важным фактором, влияющим на физ. свойства кожи, является содержание гольевого в-ва. Оценка кожеобразующего потенциала сырья — сложная проблема, требующая дальнейших исследований. Библ. 41 назв. З. Лебедева

49142. **Смачиваемость кож хромового дубления.** Миттон, Помрой (The wettability of chrome-tanned leather. Mitton R. G., Pomeroy C. D.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, **41**, № 12, 402—417 (англ.)

Обычная хромовая кожа не смачивается водой. Экспериментально было установлено, что это явление вызывается изменением хромовых комплексов (ХК) в поверхностных слоях кожи, при котором часть к-ты освобождается и улетучивается. При этом повышается основность и гидрофобность ХК. Изучено влияние т-ры и длительности сушки обезжиренной перед дублением хромовой кожи на изменение ее смачиваемости. При этом изучалось влияние содержания Cr_2O_3, нагревания при дублении, pH нейтр-ции. С повышением т-ры сушки разность между pH наружного и внутреннего слоя кожи увеличивается за счет улетучивания к-т из поверхностного слоя. Повышение т-ры и длительности сушки снижает намокаемость хромовых кож. Наименьшую намокаемость имели кожи, которые сушили в течение 4 дней при 80°. Изменения ХК при старении происходят медленнее при бо́льшем содержании Cr_2O_3 в коже, однако только до достижения предельной водостойкости, после чего содержание Cr_2O_3 уже не оказывает влияния. Аналогично испытывались хромовые кожи такого же метода изготовления, но жированные после сушки со стороны бахтармы бен-

вольным р-ром олеиновой и стеариновой к-т. У хорошо нейтрализованных кож промокаемость уменьшалась с увеличением кол-ва жира и была меньше у кож, жированных стеариновой к-той. Т-ра и длительность сушки не оказывали влияния. После повторного нагревания жированных образцов промокаемость не изменялась. Это показывает, что в жированных образцах изменение ХК не оказывает влияния на промокаемость кожи. И. Этингоф

49143. **Окраска черным холодным красителем. Сравнительное изучение химических и физико-механических показателей меха, окрашенного различными красителями.** Симончини (La tintura del nero glace. Esame comparativo delle caratteristiche chimiche e fisiche su pelli tinte con sei diversi procedimenti. Simoncini A.), Cuoio, pelli, mater. conc., 1957, 33, № 7, 516—531 (итал.)

49144. **Возможности повышения выхода таннидов из растительного дубильного сырья. Карпман М. И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 12, 27—29

Количество таннидов, извлеченных из дубильного сырья, в основном зависит от эффективности процесса экстрагирования. Исследовано влияние различных факторов на выход дубящих в-в при диффузионном процессе, возможность повышения этого выхода и сохранения дубящих в-в на дальнейших стадиях производства. Для исследования использовали древесину дуба, кору ивы и кору ели. Выяснено, что в процессе экстрагирования из дубовой древесины кроме водорастворимых в-в переходит в р-р некоторое кол-во других частей древесины, которые поглощаются гольевым порошком как танниды. При одинаковой т-ре органич. примеси (гемицеллюлоза и др.) больше экстрагируются из ивы, меньше из ели и еще меньше из дуба. Применение сульфита в процессе экстрагирования коры ивы увеличивает выход водорастворимых и вызывает повышение плотности диффузионных соков. При выпаривании соков до сухого остатка общий выход таннидов возрастает. Повышение дозировки сульфита до 2% SO_2 от сухого остатка ухудшает качество сухого экстракта. Из еловой коры выделить водорастворимые в-ва труднее, чем из ивовой коры. Р. Колчина

49145. **Ускоренный метод количественного анализа дубильного растительного сырья. Медведева** Р. Г., КазССР, Гылым Акад. Хабарлары, Изв. АН КазССР, Сер. ботан. и почвовед., 1958, вып. 1. 94—103 (рез. каз.)

Рекомендуется простой и относительно быстрый метод хим. оценки растительных дубильных материалов. Точную навеску измельченного материала обрабатывают эфиром, затем обливают 50 *мл* горячей воды и нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане. Полученную вытяжку фильтруют в мерную колбу. Экстрагирование 50 *мл* воды проводят 4 раза. Пятый раз материал экстрагируют 30 *мл* горячей воды, затем трижды промывают горячей водой, фильтруя промывные воды тоже в мерную колбу. 25 *мл* полученной вытяжки титруют 0,04 н. р-ром $KMnO_4$ в присутствии индигокармина. Параллельно титруют р-р индигокармина 0,04 н. р-ром $KMnO_4$. Разность между первым и вторым титрованием дает кол-во $KMnO_4$, пошедшее на окисление дубильных в-в. Определяют растворимые в-ва. Нетанниды определяют по разности между суммой растворимых и найденным кол-вом таннидов. Данный метод может быть использован вместо стандартного. Он пригоден для исследования сырья с любым содержанием таннидов. Р. Колчина

49146. **Колориметрический метод определения белков в казеине. Марченко А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 12, 28—29

Для колориметрич определения белка в технич. казеине применена биуретовая р-ция. Взвешенную среднюю пробу казеина переносят в стакан и добавляют 5%-ный р-р NaOH. Затем выдерживают смесь на водяной бане при помешивании до получения колл. р-ра. Р-р переливают в мерную колбу; 2 *мл* р-ра из колбы переносят в пробирку, добавляют 8 *мл* воды, взбалтывают; добавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра $CuSO_4$, взбалтывают; добавляют 1 *мл* 30%-ного р-ра NaOH, встряхивают и дают отстояться и затем колориметрируют. Определение содержания белков методом Кьельдаля требует значительных затрат времени. Описанный метод отличается быстротой, простотой определений и возможностью производить одновременно анализ большого кол-ва проб. Р. Колчина

49147 К. **Отмока и золение шкур в производстве кож для верха обуви. Мюллер, Пектор, Томишек** (Námok a loužení svrškovych usní. Müller Jindřich, Pektor Vladimír, Tomíšek Miroslav. Praha, SNTL, 1957, 168 s., il., 4,31 Kčs) (чешск.)

49148 К. **Хромовое дубление кож для верха обуви. Мюллер, Пектор, Томишек** (Vyčiňování svrškovych usní chromitými solemi. Müller Jindřich, Pektor Vladimír, Tomíšek Miroslav. Praha, SNTL, 1957, 135 s., il., 3,35 Kčs) (чешск.)

49149 П. **Метод мягчения голья в производстве кожи типа «шевро»** (Procédé pour confire des peaux en tripe en vue d'en faire du cuir «chevreau») [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Франц. пат. 1130407, 5.02.57

В произв-ве шевро для мягчения голья применяют методы шакшевания. Такого же эффекта можно достичь, если голье подвергать последовательному действию (в определенном порядке) протеолитич. ферментов. После обработки панкреатич. трипсазой или смесью ее с плесневой дополнительно обрабатывают голье бактериальной протеазой. Оптимум действия протеазы при pH 5,5—7. Применение протеазы с добавкой серусодержащих восстановителей, напр., бисульфита натрия в присутствии аммониевых солей оказалось очень полезным. Часто бывает также полезно применять одновременно с бактериальной протеазой карбогидразу, расщепляющую глюкозидную связь. Карбогидразу, расщепляющую углеводы, получают, культивируя *bacillus subtilis* на сусле из зерна, или из культуры *aspergillus orycae* на той же среде. При этом образуется смесь карбогидраз с преобладанием амилазы. Метод пригоден не только для мягчения козлины, но и других кож, где требуется не сильное, нежное мягчение. Пример. Голье козлины после золения в извести с добавкой Na_2S мягчат в следующем составе: 300% воды (38°), 0,2% панкреатич. трипсазы, 0,2% плесневой трипсазы, 1,6% $(NH_4)_2SO_4$. После мягчения в течение 3—4 час. добавляют 0,5% бактериальной протеазы и 0,4% $(NH_4)_2SO_4$; поддерживают pH среды 5,5 прибавлением молочной к-ты. И. Этингоф

49150 П. **Новые хромовые комплексы, способ их получения и применения. Мюллер** (Nouveaux complexes de chrome, procédé pour leur fabrication et leurs applications. Muller Paul) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1115087, 19.04.56

Получены хромовые комплексы, хорошо растворимые в воде, состоящие из одновалентных анионов и катионов, содержащих атом хрома и остаток к-ты общей ф-лы: o-$C_6H_4(COOH) \cdot (X)$, где X — COOH или COOR (R — алкил). Употребляются фталевая к-та, а также монобутил-, монолаурил-, моноацетил- и моностеарилфталат. Основная хромовая соль содержит от 1 до 2,7 одновалентных анионов на атом хрома. Эти комплексы применимы для придания водонепроницаемости ткани, а также для дубления кожи. Пример: в смесь из 1053 ч. этилового спирта и 459 ч. би-

хромата натрия добавляют при т-ре 78° 298 ч. газообразного HCl, снижают т-ру до 68° и добавляют 188 ч. фталевого ангидрида. Голье овчины пикелюют муравьиной к-той при pH 3,2 и затем дубят р-ром, содержащим 110% воды и 2% от веса голья (считая на Cr_2O_3). полученного хромового комплекса. Вращают 5 час., подводят pH до 4 добавлением ацетата натрия и оставляют на ночь в р-ре дубителя. После легкой промывки обрабатывают смесью 1% сульфорицината натрия и 2% копытного масла от гольевого веса. Применение этих хромовых комплексов улучшает качество кожи. Д. Горин

49151 П. Метод дубления и жирования кож. **Алабуветт, Руане** (Procédé de tannage et de nourriture des cuirs et produits industriels nouveaux en résultant. Alabouvette Charles, Rouanet Charles) [Cie Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1129648, 23.01.57

Для улучшения качества верхних кож, особенно велюровых, шведских, перчаточных, предлагается перед или после минер. дубления или в процессе дубления вводить четвертичное аммониевое соединение следующей общей ф-лы: $R \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2—N \cdot (R')_3 \cdot X$, где R — алкил, содержащий 10—20 углеродных атомов, R′ — алкил с числом атомов C < 5, X — анион. При этом кожа приобретает мягкость, большую однородность, велюр и шведская перчаточная кожа приобретают большую бархатистость и устойчивость окраски к шлифованию. Обработка указанным соединением является одновременно и жированием. Пример. Для получения велюра хромового дубления 100 *кг* пикелеванного голья вращают в барабане с 80—100 *л* воды и 5—10 *кг* NaCl. После 15 мин. вращения через полую ось вводят р-р соли хрома с основностью 45° по Шорлемеру, содержащий 1,25 *кг* Cr_2O_3, и 1,5—2,5 *кг* (в зависимости от толщины кожи) продукта присоединения диметилсульфата и эфира стеариновой к-ты диэтилэтаноламина. После 45 мин. вращения в два приема с интервалом в 1 час вводят р-р соли хрома указанной основности, содержащей 2,5 *кг* Cr_2O_3. Вращают 3 часа после введения последней порции р-ра соли хрома и постепенно содой доводят pH до 4,5. Кожи оставляют на козлах на 48 час. После пролежки и разводки кожи сушат, тонко шлифуют, увлажняют и красят анионными красителями. И. Этингоф

49152 П. Метод импрегнирования кожи битумами. **Мёлер** (Verfahren zum Imprägnieren von Leder mit Bitumen. Möhler Ernst). Пат. ФРГ 932446, 7.02.57

Предложен метод повышения водостойкости кож, дубленных квасцами. Высушенную кожу пропитывают р-ром битума в органич. р-рителе или расплавленным битумом при т-ре $\leqslant 50°$. Продолжительность процесса (6—8 дней) может быть значительно сокращена, если применять вакуум или давление. Пример. Подготовленное к дублению голье опойка помещают в дубильный барабан, содержащий 10 *кг* калиевых квасцов и 4,5 *кг* NaCl, растворенных в 100 *л* воды. При вращении барабана дубление продолжается ~ 5 дней. Кожи сушат и после разбивки помещают в сосуд, содержащий смесь 50 ч. нефтяного битума с т. пл. 45°, 20 ч. каменноугольного пека, 20 ч. отогнанной каменноугольной смолы и 10 ч. низкокипящего минер. масла. Импрегнирование продолжают 3 дня при т-ре 45°. Кожи очищают, сушат и для лучшего связывания импрегната завешивают при т-ре $\sim 20°$ на 4 дня. И. Этингоф

49153 П. Импрегнированная воском кожа и метод ее производства. **Студенич, Студенич** (Wax impregnated leather and method of making same. Studenic Alfred, Studenic Anthony). Пат. США 2769724, 6.11.56

После дубления и жирования эмульсией кожи вращают в барабане с поверхностноактивным в-вом [напр., натриевыми солями сульфированного изопропилолеата (Duofol AS3) сульфомоноэтаноламида жирных к-т кокосового масла, сульфированной октилсульфоянтарной к-ты и др.], растворенным в летучем несмешивающемся с водой р-рителе. На более поздней стадии произ-ва после какой-либо водн. обработки, напр. после крашения, кожи частично сушат и опускают ненадолго в водн. эмульсию воска, эмульгатора и циркониевой соли. После обтекания кожу сушат при 27—54°. Благодаря предварительной обработке кож восковая эмульсия в течение 1—2 сек. пропитывает кожу насквозь и прочно связывается с ней, не вымываясь из нее р-рителями при хим. чистке. В качестве несмешивающегося с водой р-рителя применяют: CCl_4, перхлорэтилен, бензин, керосин, толуол, ксилол и их смеси. В качестве восков применяют парафин, карнаубский, пчелиный или канделлильский. Эмульгаторами для воска могут быть морфолинолеат, аммонийные соли жирных к-т хлопкового масла, аминометилпропаноловая соль олеиновой к-ты. В восковой эмульсии в качестве комплексообразователей применяют соли металлов, обладающих в воде небольшой кислотностью, напр. хлорокись, ацетат или формиат циркония и ацетат или формиат алюминия. Лучшие результаты получались при применении циркониевых солей или их смесей с алюминиевыми. Для предварительной обработки кожи применяют эмульсию (в кол-ве 75—150 ч. от веса сухой кожи) не менее 0,15% поверхностноактивного в-ва в 5-кратном кол-ве р-рителя. Восковая эмульсия содержит 0,2—0,8% воска, 10% (от веса воска) эмульгатора и 1—4-кратное кол-во (от веса воска) соли металла. Обе пропитки производят при pH 4—6 и т-ре не выше 55°. Пример. Кожу из овчины после дубления и жирования обрабатывают в барабане водн. эмульсией 0,25% Duofol AS, 0,2% дезодорированного керосина, 0,5% трихлорэтилена при pH 4,5 и т-ре 55° в течение 20—30 мин. Вынутым из барабана кожам дают обтечь и после разводки подвешивают для сушки при 55° на 8—10 час. Затем их снова смачивают водой при т-ре 50—55° с добавкой борной к-ты для доведения pH до 6—7. Кожи окрашивают обычным образом, доводят pH красильной ванны добавлением муравьиной к-ты до 4—5, вынимают из красильной ванны, отжимают влагу, доводя ее содержание в коже до 30—40% (по сухому весу). В чане с мешалкой и змеевиком из нержавеющей стали готовят восковую эмульсию из 757 *л* воды, 29,5 *кг* 20%-ной водн. эмульсии воска (с т. пл. 53—54°) и 2% морфолинолеата. Затем в смесь вводят 59 *кг* воды, в которой содержится 13% хлорокиси циркония и 36% формиата алюминия. Р-р доводят аммиаком до pH 5. Всю смесь перемешивают и нагревают до 55°. Кожи помещают в эту смесь на 1—2 сек., кладут для обтекания на козлы, разводят, сушат и отделывают обычным образом. И. Этингоф

49154 П. Прессованные мелки для ухода за ворсистой кожей. **Кучера, Трегер** (Preßkörper zur Pflege von Rauhleder. Kuczera Franz, Träger Herbert) [Werner & Mertz Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 967026, 26.09.57

Жидкие препараты непригодны для чистки ворсистых кож, так как неравномерно распределяются по поверхности, образуя пятна, а также недостаточно укрывисты. При чистке ворсистых кож порошками или мелками перед обработкой поверхность кожи надо взъерошивать, а после нанесения порошка его надо втирать в кожу, чтобы зафиксировать. Для такой обработки приходится применять различные приспособления и затрачивать много времени. Предложен метод приготовления мелков, с помощью которых все указанные операции производятся одновременно. Мелок состоит из смеси порошка красителя, мелкозернистого с острыми краями абразивного материала и волокн-

этого материала. В указанную смесь добавляют воду и клей, перемешивают и прессуют для придания соответствующей формы. Красящий и абразивный порошки берут примерно в одинаковом кол-ве, а волокнистый материал в значительно меньшем. Поверхность кожи натирают мелком, сметают не приставшие частицы и протирают ворсистой шкуркой или тканью. Пример. Мелки состоят из (в %): $CaCO_3$ 28,2, титановых белил 7,0, пемзовой муки 37,5, целлюлозных волокон 0,3, тилозы SL-400 0,35, воды 26,6. Смесь перемешивают в смесителе, прессуют в мокром виде в форме стержней, разрезают и сушат. И. Этингоф

49155 П. **Усовершенствование отделки мехов, велюра и аналогичных продуктов** (Perfectionnements au traitement des fourrures, velours et produits analogues) [Louis-Amable Malouvier]. Франц. пат. 1129180, 16.01.57

По пат. США 2552593 мех, находящийся на бесконечном полотне, при движении последнего на пути прижимается к части поверхности быстро вращающегося цилиндрич. барабана, нагреваемого изнутри. На поверхности барабана имеется четное число желобков, расположенных в виде спирали с большим шагом. Верхний край желобка по направлению движения барабана образует выступ под прямым углом к барабану. При быстром вращении барабана эти выступы ударяют по меху, взбивают волос, придают им блеск. Для повышения блеска обработку ведут в мокром состоянии с добавкой соответствующих препаратов, а для закрепления полученного эффекта применяют синтетич. смолы, полимеризующиеся или конденсирующиеся под действием тепла. Однако, при такой обработке волос в большей или меньшей степени становится лежачим, что снижает товарную ценность меха или заменителя меха (велюр). В настоящем патенте предложено для устранения указанного дефекта мех после прекращения контакта с барабаном подвергать интенсивному вибрированию, в результате чего волосы выпрямляются. Для этого первый после барабана транспортирующий валик помещают на значительном расстоянии (от нескольких дециметров до 1 *м* и более) от барабана. Таким образом, участок меха между точкой контакта с барабаном и точкой опоры на валике находится в пространстве без всякой опоры и может свободно вибрировать. Вибрирование создается благодаря нерегулярным ударам вышеуказанных спирально расположенных выступов на барабане. Фиксирование распрямленных волос происходит за счет их охлаждения, которое ускоряется продуванием холодного воздуха с помощью вентилятора, что также усиливает вибрирование. И. Этингоф

49156 П. **Метод получения хромсодержащего дубителя.** Перрин (Method of obtaining a chromium-containing tanning substance. Perrin Tom S.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. США 2766098, 9.10.56

Для получения дубителя используют отходы производства хромовой к-ты «сухим» методом (при действии серной к-ты на кристаллич. бихромат). Отходы, содержащие хромовые соли и $NaHSO_4$, выщелачивают водой или водн. р-ром соли щел. металла хромовой к-ты. После отстаивания р-р декантируют и используют для получения бихромата. Осадок растворяют в конц. серной к-те при доведении pH р-ра до значения <1,0, прибавляют восстановитель в кол-ве, достаточном для восстановления всего Cr^{6+} в Cr^{3+}, добавляют щелочь до pH 2,5—3,5, а затем полученную смесь высушивают распылением. З. Лебедева

49157 П. **Материал с дубящими и красящими свойствами для кожи.** Рейхнер (Gerbfarbstoffe für Leder. Reichner Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 1006577, 3.10.57

Предложены продукты конденсации водорастворимых, не содержащих сульфоновых групп производных многоатомных фенолов и альдегидов с диазосоединениями несульфированных ароматич. аминов. Получаемые конденсаты обладают дубящими и красящими свойствами. В качестве фенольных продуктов применяют пирокатехин, резорцин, пирогаллол и их смеси между собой и с альдегидами, напр. с формальдегидом, ацетальдегидом, альдолем. Мол. соотношения этих продуктов с диазосоединениями могут изменяться в широких пределах. На выдубленных кожах продукты конденсации обладают большой свето- и водостойкостью. Их можно прибавлять для подгонки оттенков в р-ры натуральных или синтетич. дубителей. Цвет окраски можно изменять в широких пределах подбором соответствующих диазосоединений. В некоторых случаях продукты сочетания могут применяться для крашения кож. Пример. Растворяют 22 ч. резорцина в 18 ч. воды, добавляют 2% муравьиной к-ты и 8,5 ч. технич. альдоля и оставляют смесь на несколько часов при 90—100°. Образовавшийся вязкий р-р разбавляют и охлаждают 150 ч. льда и добавляют 7 ч. NaOH (100%-ного) в виде конц. р-ра и 6 ч. кальцинированной соды. В р-р вводят в течение 0,5 часа диазосоединение из 9,3 ч. анилина в 150 ч. воды. Краситель выпадает в осадок и употребляется в виде суспензии. Если добавить 30—40 ч. этой суспензии на 1000 ч. синтетич. дубителя, содержащего 40% дубящих, при 40—50°, то кожа, дубленная этим дубителем, приобретает красивую желто-коричневую окраску. И. Этингоф

49158 П. **Способ непрерывного отбеливания в мягких условиях белковых веществ, в частности желатины.** Хинтервальднер (Verfahren zur schonenden und kontinuierlichen Bleichung von Eiweißkörpern, insbesondere Gelatine. Hinterwaldner Rudolf). Пат. ФРГ 964200, 16.05.57

Растворы желатины облучают УФ-лучами при одновременном вдувании (через сопло или под давлением) воздуха, O_2 или р-ров перекисей. Ввод указанных в-в через керамиковые фильтрующие тела создает непрерывность протекания процесса; кол-ва впускаемых отбеливающих в-в точно регулируют посредством вентилей дозировочных или насосных приспособлений. Все вместе взятое обеспечивает диспергирование газовой фазы до пузырьков диам. 0,5—30 μ, пробулькивающих через всю толщу отбеливаемого р-ра. Того же эффекта достигают, применяя быстроходные мешалки, однако непрерывности процесса при этом не создается. Под действием УФ-лучей диспергированные газы активируются и разрушают красящие в-ва желатины. В. Гурни

49159 П. **Стабилизированный казеин.** Мозинго, Солзберг (Stabilized casein. Mozingo Alfred K., Salzberg Harold K.) [The Borden Co.]. Пат. США 2757171, 31.07.56

Казеин (I) обрабатывают неорганич. хлоридами или соляной к-той и H_2O_2 с небольшим кол-вом воды при 0—100° при pH смеси 4,0—5,0. Стабилизированный I не подвергается порче в водн. р-рах в продолжение нескольких месяцев при 25°, содержит 0,1—0,5% хлора и находится в частично окисленном состоянии. Высушенный и измельченный I представляет собой светлый порошок, хорошо растворимый в разб. щелочах. Употребленный в составе покрывных красок I дает хорошие результаты. Пример: 100 *г* казеина смешивают с 1 *мл* 30%-ного р-ра аммиака, 2 *мл* 38%-ной соляной к-ты и 7 *мл* воды, затем с 20 *мл* 7,5%-ного р-ра H_2O_2 и оставляют стоять 2 суток при ~ 20°. Обработанный казеин размачивают в течение 30 мин. в 500 *мл* воды, прибавляют 6,5 *мл* конц. р-ра аммиака и

нагревают при 80° 5 мин. Полученный р-р казеина сохраняется 8 месяцев без признаков порчи.

З. Лебедева

49160 П. **Клеящий состав. Глебер** (Adhesive composition. Glaubert Siegfried). Пат. США 2744023, 1.05.56

Усовершенствованный казеиновый клей, термо- и водоустойчивый, быстро затвердевающий при нагревании, не дающий пористости от испарения воды, имеет следующий состав: белковые клеящие в-ва, содержащие 1/3 по весу казеина, 100 вес. ч., технич. цианамид кальция 13—55 вес. ч. и $CaCO_3$ 25—100 вес. ч. Эти ингредиенты смешивают и растирают в порошок в шаровой мельнице. Можно бо́льшую часть $CaCO_3$ (до 90%) не пропускать через мельницу, а смешать после. На 100 вес. ч. сухой смеси добавляют перед употреблением 250—600 вес. ч. воды. Лучше воду добавлять не сразу, а сначала залить порошок 150 вес. ч. воды и не размешивая, дать постоять, пока вода равномерно не пропитает всю массу, а затем влить остальную воду и осторожно размешать, не вызывая вспенивания. Клей годен к употреблению в течение 2 час. Он хорошо склеивает дерево, особенно пористое. Затвердевание клея происходит под прессом при нагревании до 110° в течение 3,5 мин.

З. Лебедева

См. также: Строение и свойства коллагена 17565Бх, 17603Бх, 17605Бх. Строение и св-ва неволокнистых белков 17569Бх, 17575Бх, 17583Бх, 17609Бх. Растительные дубители 18087Бх. Синтетические дубители 48778. Анализ 46486. Заменители кожи 48900, 48901

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

49161. **Успехи радиационной химии высокомолекулярных соединений. Цянь Бао-гун,** Кэсюэ тунбао, Научн. вестн., Scientia, 1958, № 1, 1—14 (кит.) Обзор. Библ. 70 назв.

49162. **О новой области применения радиоактивных лучей (Проблемы радиационной химии высокомолекулярных веществ). Окамура Сэйдзо,** Дзюси како, Resin Finish. and Applic., 1957, **6**, № 11, 6—10 (японск.)

49163. **Изучение структуры нуклеиновых кислот. VIII. Кажущаяся константа диссоциации дезоксипентозонуклеиновой кислоты. IX. Структурные изменения в растворе. Кавальери, Стоун** (Studies on the structure of nucleic acids. VIII. Apparent dissociation constants of deoxypentose nucleic acid. IX. Structural changes in solution. Cavalieri Liebe F., Stone Audrey), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 24, 6499—6501; 1956, **78**, № 2, 353—355 (англ.)

VIII. Обсуждается УФ-спектр дезоксипентозонуклеиновой к-ты (I) и развиваются основания для вычисления кажущейся константы диссоциации (pK'_a) групп OH и $NH_3{+}$ дезоксицитидиловой (II) и дезоксигуаниловой (III) к-т, входящих в I. Определены следующие значения pK'_a (даны значения в воде, 0,01 *M* NaCl и 0,1 *M* NaCl): II ($NH_3{+}$) 6,0—6,3; 5,1—5,2; 3,8—4,0; (OH) 11,6; III ($NH_3{+}$) 4,0; 3,6—3,7; 2,7; (OH) 11,6. На основании влияния солей на pK'_a высказано предположение, что вблизи аминогрупп имеются заряженные фосфатные группы, образующиеся вследствие переплетения двух или более пар спиралей. Обсуждается влияние изменения pH на макромолекулярную структуру I.

IX. Изучены изменения, возникающие в I при взаимодействии розанилина (IV) с I, выделенной по методу Зигнера и Швандера (Signer R., Schwander H., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 1521). Результаты сравниваются с данными, полученными при изучении взаимодействия IV с I, выделенной по методу Хаммерстена (Hammarsten E., Biochem. Z, 1924, **144**, 383). Найдено, что связь с IV вызывает в I структурные изменения. Предполагается, что I Зигнера и Швандера существует в виде плотного агрегата, состоящего из более мелких частиц, которые связаны побочными силами, возможно, водородными связями. Это подтверждается тем, что расщепление агрегата приводит к разрушению I. Большая связывающая способность I Хаммерстена может быть объяснена разрушением побочных связей при выделении препарата. Часть VII см. РЖХим, 1955, 43148.

Г. Равдель

49164. **О гидратации макромолекул. Исследования рентгеновской дифракции на водных растворах гиалуроновой кислоты. Лаурент** (On the hydration of macromolecules X-ray diffraction studies on aqueous solutions of hyaluronic acid. Laurent Torvard C.), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 6, 503—512 (англ.)

На водн. р-рах гиалуроновой к-ты (I) проверялась теория Якобсона (РЖХим, 1956, 16300, 29223, согласно которой макромолекулы белков, ДНК и других растворимых в воде полимеров в р-ре окружены гидратными оболочками с «льдоподобной» структурой, простирающимися на несколько сот А. Наличие таких упорядоченных областей должно было бы привести к изменениям диффракции рентгеновских лучей от р-ров I по сравнению с дифракцией от чистой воды. Однако, в пределах эксперим. погрешностей (<2%), такие различия для р-ров I конц-ии ⩽ 2% обнаружены не были. Таким образом, измерения автора не подтверждают теорию Якобсона.

С. Френкель

49165. **Сравнительное исследование физико-химических свойств гиалуроновой кислоты, приготовленной различными методами и из различных тканей. Лаурент** (A comparative study of physico-chemical properties of hyaluronic acid prepared according to different methods and from different tissues. Laurent Torvard C.), Arkiv kemi, 1957, **11**, № 6, 487—496 (англ.)

Три образца гиалуроновой к-ты (ГК) были выделены из гомогенатов пупочных канатиков человека методом Бликса и Снеллмана (Blix G., Snellman O., Arkiv kemi, Mineral., Geol., 1945, **19A**, № 32) обработкой панкреатич. и кишечными экстрактами и обработкой папаином. Определенные методом рассеяния света (по Цимму) мол. вес *M* и размеры этих ГК (соответственно ~3,5·10⁶ и ~2300 А) не зависят систематич. образом от метода получения, но характеристич. вязкость [η] убывает в указанном ряду с 3360 до 1330 *см³/г*. Очевидно при выделении ГК рвутся какие-то слабые внутримолекулярные связи и молекулы цепочки становятся более проницаемыми для р-рителя. Исследовались также ГК, выделенные наиболее мягким, папаиновым методом из стекловидного тела и спинномозговой жидкости быка, петушиного гребня и свиной кожи. Эти образцы обладают различ-

ными M, и результаты исследования зависимости $[\eta]$ и радиуса вращения от M позволяют заключить, что молекулы ГК в водн. р-ре имеют конфигурацию иммобилизующих р-ритель статистич. клубков, жесткость которых возрастает с уменьшением M.

С. Френкель

49166. **Конфигурационные изменения в полиэтилентерефталате. Уорд** (Configurational changes in polyethylene terephthalate. Ward I. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1102 (англ.)

Путем неоднократной перекристаллизации из диоксана и этилацетата из полиэтилентерефталата (I) выделены отдельные большие кристаллы циклич. тримера, содержащего группу $/^{O}\backslash_{CH_2}/^{CH_2}\backslash$-O/(*A*) в свернутом положении (*гош*-конфигурация). В ИК-спектре этой группы наблюдались полосы поглощения у 1445, 1370, 1045 и 990 *см*$^{-1}$, а полосы *транс*-конфигурации отсутствовали. Рентгенографически была определена моноклинная элементарная ячейка с *a* 8,38, *b* 19,74, *c* 17,13 А, β 96,8°. Для линейного олигомера этилентерефталата $Me[CO—C_6H_4—CO_2(CH_2)_2O]_2—CO—C_6H_4—CO_2Me$, изоморфного с кристаллич. областями, был получен ИК-спектр *транс*-конфигурации групп *A* с полосами поглощения у 1470, 1340 и 975 *см*$^{-1}$. Полосы поглощения 1435, 1385 и 1200 *см*$^{-1}$ отнесены к колебаниям метоксигрупп. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что различие между ИК-спектрами аморфного и кристаллич. I вызвано главным образом конфигурациями групп *A*.

Е. Покровский

49167. **Взаимодействие производных целлюлозы с растворителем. Мур** (Interaction of cellulose derivatives with solvent. Moore W. R.), Chem. Age, 1956, 75, № 1935, 255—260 (англ.)

Обзор. Библ. 26 назв.

49168. **Об одной из проблем растворов полимеров со сверхнизкой концентрацией. Канэко, Кувахара**, Кобунси, 1957, 6, № 64, 324—326, 367 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв. М. Сурова

49169. **Свободная энергия полидисперсного полимера в системе полимер — жидкость. Брода, Ходковская** (The free energy of the polydisperse polymer in the system polymer-liquid. Broda Andrzej, Chodkowska Maria B.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 401—403 (англ.)

Исходя из ур-ния Флори для свободной энергии смешения полидисперсного полимера с низкомол. жидкостью, получено выражение для свободной энергии полидисперсного полимера в системе полимер — жидкость $\Delta\bar{F}_2 = kT[\ln v_2 - (\bar{x}_n - 1)(1 - v_2) + X_1\bar{x}_n \times (1 - v_2)^2 + Z]$. Здесь v_2 — объемная доля полимера, $\bar{x}_n$ — среднечисленное число сегментов, X_1 — константа Флори — Хаггинса, $Z = \Sigma_i f(x_i) \ln f(X_i)$ — параметр, характеризующий полидисперсность ($f(x_i)$ — относительное число молекул с x_i-сегментами). Для монодисперсного полимера $Z = 0$. Для полимера, содержащего равное число молекул с любым числом сегментов x от x_1 до $x_1 + \Delta x$, $Z = \ln(1/\Delta x)$. При $\Delta x \to \infty$ $Z \to -\infty$. Следовательно, ΔF_2 убывает с ростом полидисперсности, стремясь к $-\infty$ для предельно полидисперсного полимера.

О. Птицын

49170. **Осмотическое давление умеренно концентрированных растворов полимеров. Флори, Дауст** (Osmotic pressures of moderately concentrated polymer solutions. Flory P. J., Daoust H.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 111, 429—440 (англ.; рез. нем., франц.)

Подробно описан новый тип осмометра, пригодного для работы с очень вязкими р-рами в области конц-ий до 30%, почти совершенно недоступной для обычных методов. В описанной конструкции полуячейка, содержащая р-р, соединена с резервуаром большой емкости, снабженным манометром, и определение высоты осмотич. подъема производится методом противодавления. Проведены измерения осмотич. давления для фракции полиизобутилена с мол. весом 90 000 в циклогексане при 30 и 8° и бензоле при 24,5 (Θ-точка) и 50°. Вычисленные значения параметра χ_1 ур-ния осмотич. давления $\pi V_1/RT = -[\ln(1 - v_2) + (1 - 1/x)v_2 + \chi_1 v_2^2 + \chi_2 v_2^3 + ...]$ находятся в хорошем согласии с соответствующими значениями, полученными с помощью измерений упругости пара (конц-ия р-ров $> 30\%$), осмотич. давления в разб. р-рах и на основании анализа вискозиметрич. данных. Показано также, что значения параметра χ_2 для р-ров в циклогексане равно 0, а для р-ров полиизобутилена в бензоле $\chi_2 < 1/3$, что находится в соответствии с известными условиями фазового равновесия для системы полиизобутилен — бензол.

И. Поддубный

49171. **Сравнение различных мембран для осмотического определения молекулярного веса нитроцеллюлозы. Альвонг, Самуэльсон** (A comparison of different membranes for osmotic determination of the molecular weight of nitrocellulose. Alvång Folke, Samuelson Olof), J. Polymer Sci., 1957, 24, № 107, 353—366 (англ.; рез. франц., нем.)

С целью изучения влияния частичного проникновения макромолекул полимеров через осмотич. мембраны (М) на осмотич. давление произведено определение мол. веса одной фракции и двух нефракционированных образцов нитроцеллюлозы (I) с использованием различных типов М (Ultracella allerfeinst, Ultracella feinst, целлофановая и три М из денитрированной I различной проницаемости). Для нефракционированных образцов результаты оказались различными в зависимости от типа М, причем применение пленок из денитрированной I приводит к заметному завышению степени полимеризации. Колориметрически определено кол-во полимера, проникшего через М. Показано, что различия в величине осмотич. давления, полученные при работе с различными М, не могут быть просто объяснены проникновением части полимера сквозь М, но находятся в согласии с термодинамич. теорией Ставермана (Staverman A. J., Rec. trav. chim., 1951, 70, 344), показавшего неприменимость классич. теории термодинамич. равновесия к случаю полупроницаемых М. Макромолекулы, не успевшие диффундировать через М во время опыта, но обладающие размерами, сравнимыми с величиной пор, не оказывают такого же влияния на осмотич. давление, как более крупные молекулы. Это положение подтверждается наблюдавшимся в настоящей работе увеличением осмотич. давления р-ра, перенесенного после измерений с проницаемой М в осмометр с более плотной М. Таким образом, определение постоянства осмотич. давления во времени или непосредственное определение кол-ва диффундировавшего полимера не дает полной характеристики ошибок, допускаемых при работе с полупроницаемыми М.

И. Поддубный

49172. **О концентрационной зависимости вязкости растворов неразветвленных и разветвленных цепных молекул. Сообщение II. Влияние разветвлений в цепных молекулах на концентрационную зависимость вязкости растворов. Гофман** (Über die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen unverzweigter und verzweigter Fadenmoleküle. 2. Mitt. Der Einfluß der Verzweigung auf die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Lösungen verzweigter Fadenmoleküle. Hoffmann M.), Makromolek. Chem., 1957, 24, № 3, 245—257 (нем.; рез. англ.)

Определена вязкость р-ров неразветвленного и разветвленного полиметакрилата, полученного сополимеризацией метилового эфира метакриловой к-ты с гликольдиметакрилатом. Показано, что концентрационные зависимости относительной вязкости η_r неразветвленных и разветвленных полимеров в значительной степени отличаются друг от друга. В то время как график зависимости $\ln \eta_r/c - \ln \eta_r$ для неразветвленных полимеров выражается экспоненциальной кривой, для разветвленных полимеров он представляет собой S-образную кривую, иногда даже проходящую через максимум. С возрастанием степени разветвленности значения коэф. K_1 и B уменьшаются. Относительное уменьшение K_1 может быть охарактеризовано отношением характеристич. вязкостей разветвленного $[\eta]_v$ и неразветвленного $[\eta]_u$ полимеров. Приводится график $K_{1v}/K_{1u} - [\eta]_v/[\eta]_u$, который можно использовать для оценки разветвленности. С этой целью следует определить в хорошем р-рителе значения K_1 для разветвленных и неразветвленных молекул примерно одинакового мол. веса и одинаковой хим. природы. По графику для полученного значения K_{1v}/K_{1u} находят соответствующее значение $[\eta]_v/[\eta]_u$, которое является мерой разветвленности.

Сообщение I см. РЖХим, 1958, 34883. М. Мосевицкий

49173. Синтетические линейные полимеры. II. Вискозиметрическое определение молекулярного веса суперполиамидов в водном растворе хлоралгидрата. Руснак, Гецы, Ади (Szintétikus lineáris polimerek. II. Szuperpoliamidok molekulasúlyának viszkozimetrikus meghatározása vizes klorálhidrátban. Rusznák István, Géczy István, Ady Endre), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 12, 348—350 (венг.; рез. нем.)

Установлена возможность определения мол. веса полиамидов в 70%-ном водн. р-ре хлоралгидрата. Константы ур-ния зависимости характеристич. вязкости от степени полимеризации вычислены на основе измеренных по вязкости в *м*-крезоле значений средних степеней полимеризации нефракционированных полиамидов. Ур-ние имеет вид $[\eta] = 8{,}22 \cdot 10^{-2} P_n^{0{,}5}$.

Э. Натан

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41351.

49174. Двойное лучепреломление и напряжение. V. Корреляция обратимых сдвиговых деформаций с другими реологическими свойствами растворов полимеров. Филиппов, Гаскинс, Бродниан (Flow birefringence and stress. V. Correlation of recoverable shear strains with other rheological properties of polymer solutions. Philippoff Wladimir, Gaskins Frederick H., Brodnyan John G.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 10, 1118—1123 (англ.)

Установленная авторами ранее корреляция между нормальным напряжением P_{11} и сдвиговым напряжением τ и двойным лучепреломлением Δn в потоке р-ра полимера дополнена непосредственными измерениями обратимой сдвиговой деформации S с помощью ротационного вискозиметра. Исследовался чистый низкомолекулярный полиизобутилен и р-ры нитроцеллюлозы в *н*-бутилацетате с весовой конц-ией 1,0—0,0575%. Измерялись P_{11}, τ, S, Δn и угол гашения двойного лучепреломления χ при различных градиентах. Величины P_{11}, непосредственно измеренные с помощью реогониометра Вейссенберга (РЖФиз, 1957, 11550), хорошо согласуются со значениями, вычисленными из ф-лы $P_{11} = \tau S$, где S измерена непосредственно или вычислена по ф-ле $S = 2 \operatorname{ctg} 2\chi$. Пропорциональность между τ и S соблюдается при $S < 1$; при $S > 1$ τ растет быстрее, чем S. Из работы следует, что даже при отсутствии указанной пропорциональности главные оси тензоров напряжения, деформации и оптич. анизотропии совпадают. Сообщение IV см. РЖХим, 1958, 34890.

О. Птицын

49175. Эффект нормального напряжения в растворах полиизобутилена. II. Классификация и приложение реологических теорий. Марковиц (Normal stress effect in polyisobutelene solutions. II. Classification and application of rheological theories. Markovitz Hershel), Trans. Soc. Rheology, 1957, 1, 37—52 (англ.)

Предложена классификация реологич. теорий по способу выражения ими зависимости девиаторных компонентов нормальных напряжений от скорости сдвига. Рассмотрена применимость этих теорий к интерпретации эксперим. данных, получаемых по методам конуса и пластинки, двух параллельных дисков и коаксиальных цилиндров. Показано, что методом конуса и пластинки может быть непосредственно определена одна из функций нормального напряжения. Другая функция может быть найдена из данных, полученных с коаксиальными цилиндрами. Эти данные анализируются без применения ньютоновского приближения на основании кривой течения изучаемых р-ров. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 34889.

С. Гликман

49176. Поляризационно-оптическое исследование процессов течения концентрированных растворов высокополимеров. Виноградов Г. В., Манин В. Н., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 279—286

Для изучения кинематики и динамики потоков аномально вязких систем перспективным является сопоставление реологич. и динамооптич. изучения потоков. На основе опытов, проводимых в поле однородных напряжений, можно найти, зависимость напряжения сдвига τ от скорости сдвига D, $\tau = f(D)$ и двулучепреломления от скорости сдвига, $\Delta n = f(D)$. Определяя затем Δn в любой точке двумерного потока с неизвестным неоднородным полем напряжений и зная функции $\tau = f(D)$ и $\Delta n = f(D)$, можно найти в интересующих точках значения τ и D. Проведено исследование конц. р-ров этилцеллюлозы в монометиловом эфире этиленгликоля. Реологич. исследования проводились в ротационном вискозиметре Павлова; динамооптич. свойства изучались в описанном авторами приборе с коаксиальными цилиндрами и в плоских кюветах с неоднородным полем напряжений. Обнаружены тиксотропные свойства исследованной системы, проявляющиеся также в динамооптич. измерениях. После достижения высоких D величины Δn становятся однозначно зависимыми от D; во всех случаях Δn пропорционально τ. При исследовании течения в потоке с неоднородным полем напряжений по значениям Δn вычислены значения τ и соответствующие им D. Таким образом были построены профили градиентов скорости, напряжений сдвига и скоростей истечения при течении в плоской кювете. Для случая плоского потока с неоднородным полем напряжений показана хорошая сходимость расчетов кинематич. и динамич. профилей потока, произведенных на основе реологич. и поляризационно-оптич. измерений.

Ю. Липатов

49177. Способность жидкостей к образованию нитей. Сисидо, Ито (Shishido Shunsuke, Ito Yosio), Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, 78, № 2, 203—208 (японск.)

Обсуждены методы получения воспроизводимых данных по выдавливанию р-ров сырого каучука в тяжелых маслах. Chem. Abstrs, 1957, 51, № 18, 14311.

T. Katsurai

49178. Скорость желатинизации водных растворов поливинилового спирта. Мацумото, Оянаги (Gelation velocity of aqueous solutions of polyvinyl alcohol. Matsumoto Masakazu, Ohyanagi

Yasuji), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 389—391 (англ.)

Измерялись изменения вязкости η в ходе желатинизации водн. р-ров поливинилового спирта (I). На ранней стадии процесса η возрастает линейно согласно ур-нию $\eta_t = \eta_0(1 + \alpha t)$, где t — время, $\eta_0 = \eta$ при $t = 0$; $\alpha = Kc^2$, где c — конц-ия I, а K — константа. В свою очередь K зависит от т-ры р-ра и т-ры, при которой велась полимеризация I. С увеличением этой т-ры K убывает, т. е. стабильность р-ра I возрастает. Эта зависимость может быть обусловлена появлением 1,2-гликолевых связей, коротких ветвлений, а также нерегулярностью стерич. конфигураций OH-групп. С. Френкель

49179. **Термоосмос газов через полимеры. Кроу** (The thermo-osmosis of gases through polymers. Crowe C. M.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 11, 1413—1422 (англ.)

При наложении температурного градиента на полимерную мембрану, разделяющую два резервуара с различными, но растворимыми в полимере газами, возникает перемещение растворенных в мембране в-в, называемое термоосмосом. При этом происходит постепенное изменение давления газов по обе стороны полимерной мембраны, пока не устанавливается некоторое стационарное состояние, зависящее от условий опыта. Предложено ур-ние, описывающее процесс установления давлений в ходе термоосмоса, которое не ограничено требованием постоянства и равенства объемов газа по обе стороны мембраны. Это ур-ние имеет экспоненциальную форму, если правильно выбраны параметры, которые зависят от условий опыта. Теоретически предсказано и проверено на опыте (каучуковая мембрана и водород), что замена постоянных по объему резервуаров газов на переменные увеличивает время опыта во много раз. В. Кушнер

49180. **Молекулярная и кристаллическая структура триацетата целлюлозы. Далмидж** (The molecular and crystal structure of cellulose triacetate. Dulmage W. J.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 277—288 (англ.; рез. нем., франц.)

Приведены данные, подтверждающие две возможные модели структуры ацетилцеллюлозы II, предложенные автором (РЖХим, 1953, 13465). Модель А. Элементарная ячейка содержит 4 ацетилцеллобиозных остатка, расположенных попарно вокруг двойных винтовых осей в направлении волокна. Глюкозные остатки в каждой из этих пар взаимно параллельны, но наклонены в противоположных направлениях под углом ~45° к оси *a*. Чтобы обеспечить такого рода упаковку, половина первичных ацетильных групп должна быть изогнута под острым углом к плоскости глюкозных остатков. Плоскости вторичных ацетатных групп примерно перпендикулярны направлению волокна. Модель Б основана на беспорядочном распределении направлений цепи в отношении двойных винтовых направлений, параллельных *c*. Отсутствует какое-либо сильное взаимодействие между цепями. О. Ив

49181. **Об ориентированном росте полиэтилена на каменной соли. Виллемс, Виллемс** (Über die orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf Steinsalz. Willems J., Willems I.), Experientia, 1957, 13, № 12, 465 (нем., рез. англ.)

При нанесении 0,06%-ного р-ра линейного полиэтилена (Марлекс, М = 105 000) в декалине на плоскости спайности (001) кристаллов каменной соли, нагретых до 90°, полиэтилен ориентируется в виде иглообразных кристаллов с осями удлинения, параллельными [110] и [1̄10]. О. Ив

49182. **Фибриллярная структура сферолитов полигексаметиленадипамида. Кхури** (The fibrillar structure of spherulites in polyhexamethylene adipamide. Khoury F.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 114, 375—379 (англ.)

Применение разработанной автором техники травления позволило выявить в значительных деталях, при исследовании в неполяризованном свете, радиальную фибриллярную структуру сферолитов в пленках полигексаметиленадипамида, полученных кристаллизацией из расплава при т-ре 245°. Травление пленок полимера, содержащих сферолиты в различных стадиях их образования, позволило также наблюдать последовательность радиально-фибриллярного развития сферолитов, начиная от пучка в несколько фибрилл и кончая полной сферой, и дальнейший рост в радиальном направлении. О. Ив

49183. **Обратимые процессы сокращения в волокнах из макромолекул. Манделкерн, Робертс, Диорио** (Reversible contractile processes in fibrous macromolecules. Mandelkern L., Roberts D. E., Diorio A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 2, 500 (англ.)

Высокоориентированные образцы волокна полиэтилена подвергнуты действию γ-излучения от источника Co^{60}. Рентгеновская картина волокна, показывающая высокую степень упорядочения цепей в направлении оси волокна, сохраняется после облучения. После облучения волокно нагревалось выше т-ры плавления и вновь кристаллизовалось при комнатной т-ре. При рекристаллизации наблюдается увеличение длины волокна, тем большее, чем больше число введенных при облучении поперечных связей. Рентгеновский анализ рекристаллизованного волокна показывает, что в образцах, не содержащих поперечных связей, после рекристаллизации кристаллиты ориентированы беспорядочно; с ростом числа поперечных связей возрастание длины волокна сопровождается появлением аксиальной ориентации кристаллитов. При дозе облучения 650 М. ф. э. р. образцы волокон обладают заметной степенью ориентации. Таким образом при достаточной степени сшивания волокна, после плавления и последующей рекристаллизации, сохраняется большая доля порядка, существовавшего в волокне до его плавления, причем этот порядок возникает при рекристаллизации без приложения внешних сил. В таком обратимом процессе изменение размеров волокна в зависимости от числа поперечных связей может составлять 5—30%. Ю. Липатов

49184. **Температура перехода второго рода поливинилового спирта. I. Влияние воды на температуру перехода второго рода поливинилового спирта. II. Влияние скорости подогрева и степени полимеризации на температуру перехода второго рода поливинилового спирта. Сонэ, Сакурада** (Sone Yasuo, Sakurada Ichiro), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 151, 574—577; 577—581 (японск.; рез. англ.)

I. Исследована связь между т-рой перехода 2-го рода T_g поливинилового спирта (I) и содержанием H_2O. Содержание H_2O в волокнах I составляло 0; 1,8; 2,4; 8,6; 14,0; 25,0; 35,9; 48,5; 61,6% соответственно. T_g полностью высушенного образца равна 73°. С увеличением содержания H_2O в образце T_g постепенно падает. При содержании H_2O в образце более 8,6% наблюдается еще другая т-ра перехода — T_g'.

II. Изучено влияние скорости подогрева на т-ру перехода 2-го рода для I. Для опыта использованы образцы из высушенных волокон I и абсолютно сухие пленки I. В обоих случаях подогрев не оказывал влияния на т-ру перехода на пленках фракционированного I с различной степенью полимеризации

(140 ~ 4635). Показано отсутствие влияния степени полимеризации на T_g. Резюме авторов

49185. **Структура и свойства органических макромолекул.** Ум (Struktur och allmänna egenskaper hos organiska makromolekylära ämnen. Oom Bengt), Plastvärlden, 1957, 7, № 2, 49, 51, 54—55, 57—59 (шведск.)

Показана зависимость между структурой и физ.-мех. свойствами (точки перехода, модуль упругости) полимеров на примере полимеров этилена, стирола, винилхлорида, метилметакрилата, изобутилена и др. и рассмотрена структура макромолекул некоторых биологически активных полимеров — миозина и др. Л. Песин

49186. **Динамические механические свойства некоторых найлонов.** Вудуорд, Сауэр, Дили, Клайн (The dynamic mechanical behavior of some nylons. Woodward A. E., Sauer J. A., Deeley C. W., Kline D. E.), J. Colloid. Sci., 1957, 12, № 4, 363—377 (англ.)

Изучено изменение внутреннего трения Q^{-1} и резонансной частоты f_0 в интервале т-р 80—550° К для найлона 6-6, 6-10 и сополимера найлона, содержащего структуры найлона 6,6-6, 6-10 в зависимости от содержания. Зависимости $Q^{-1} - T°$ К имеют максимумы в областях т-р 170 (γ), 250 (β), 350 (α′) и 500° К (α), сопровождающиеся резким падением f_0 в этих областях. Для найлона 6-6 положение и величина максимумов зависят от влажности образцов, предварительной тепловой обработки и для облученного образца — от дозы γ-облучения. Величина и положение максимума определяются типом найлона. Наличие максимумов объясняется определенным характером теплового движения молекулы полимера в данной области т-ры. В γ-области имеет место тепловое движение — CH_2-групп в аморфных областях, β-область объясняется сегментным движением амидных групп в аморфной области, α′-область связана с началом теплового движения больших отрезков цепи в аморфной области, α-область, область плавления кристаллич. участков, связана с большой подвижностью полимерных цепей. В. Лаврентьев

49187. **Реакция высокочастотной механической колебательной системы на нагрузки из некоторых высокополимеров.** Булгадаев А. В., Уч. зап. Бурят-Монг. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 10, 23—25

Использовался метод определения сдвига частот кварцевого резонатора под определенным давлением с целью выяснения наличия сил трения покоя для высокополимеров. Допустимое давление на контакте кварц — полимер равнялось 100 *г/см²* при тангенциальном смещении кварца с амплитудой порядка 10^{-7} *см*. Мягкие резины, шерсть и шелк не дают сдвига частот и на этом основании силы трения покоя для них равны нулю. Твердые резины и эбонит вызывают положительный сдвиг частот, обусловленный наличием сил трения покоя. Эти выводы основаны на ранее установленной зависимости между силами трения и сдвигом частот для жидких и твердых тел. В. Лаврентьев

49188. **Влияние пустот на «температуру и время нулевого напряжения» для политетрафторэтиленовых смол.** Нисиока (The effect of voids on the no strength temperature and zero strength time test of polytetrafluoroethylene resin. Nishioka Atsuo), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 112, 107—110 (англ.)

С целью определения мол. веса M промышленных образцов тефлона по т-ре размягчения к ним был применен метод оценки M политрифторхлорэтилена (РЖХим, 1957, 30859). Оба примененных упруготермич. испытания («т-ра нулевого напряжения» и «время нулевого напряжения») не позволяют установить прямую корреляцию между упруго-вязкими свойствами тефлона и мол. весом, что обусловлено влиянием микрополостей, возникших при изготовлении полимера. С. Френкель

49189. **Зависимость упругой постоянной резины от молекулярного веса исходного каучука.** Присс Л. С., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 607—614 (рез. англ.)

Дан вывод соотношений, связывающих упругую постоянную статистич. теории высокоэластичности, пропорциональную числу эффективных цепей сетки N, с мол. весом исходного каучука M. Если все молекулы исходного каучука имеют одинаковую длину, то $N = n(\gamma - 2 + \gamma S)(\gamma + 1 - 2\gamma S)/\gamma$, где γ — среднее число поперечных связей, приходящихся на одну молекулу, и S равно относительному содержанию растворимой фракции в вулканизате. S и γ связывает приближенное соотношение $S = \exp[-\gamma(1 - S)]$. Если мол. веса исходного каучука распределены по закону Пуассона, то $N = n\gamma(1 - S)^2(1 - 2\gamma S)(1 + \gamma S)$. Здесь S определяется соотношением, выведенным Чарлзби (РЖХим, 1956, 50968). При больших γ оба выражения переходят в $N = n(\gamma - 1) = 2\nu_0(1 - \mu_c/\mu)$, где ν_0 — число узлов сетки и M_c — мол. вес цепи. Проведенные расчеты использованы для обсуждения явлений окислительной деструкции вулканизатов натурального каучука и хим. релаксации напряжений при повышенных т-рах. Показано, что релаксация должна происходить быстрее, чем по экспоненциальному закону. Т. Хазанович

49190. **Экспериментальное исследование зависимости скорости высокоэластического разрыва от скорости деформации образца.** Гуль В. Е., Крутецкая Г. П., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 5, 973—975

Методом скоростной киносъемки при 40° исследовано разрастание разрывов в ненаполненных нитрильных резинах в зависимости от скорости деформации образца и ряда других факторов. Скорость роста разрыва остается неизмеримо малой почти в течение всего времени испытания, а затем начинает резко увеличиваться. Увеличение относительной длины первоначального надреза уменьшает время от начала деформации образца до момента его разрыва. Это время также уменьшается при увеличении скорости деформации V_1. Показано, что в условиях эксперимента средняя скорость разрыва определяется соотношением $V = AV_1^n$, где A, n — константы. Увеличение полярности каучука при прочих равных условиях уменьшает V. Т. Хазанович

49191. **Изучение диэлектрических потерь и проницаемости полимеров в зависимости от температуры в сантиметровом диапазоне длин волн (λ = 3,3 и 10 *см*). I. Методика измерений tgδ и ε′ в интервале температур от —100 до 200° на СВЧ. II. Полиэтилен, политетрафторэтилен, полистирол, полиметилметакрилат, поликапролактам, эбонит.** Михайлов Г. П., Лобанов А. М., Ж. техн. физ., 1958, 28, № 2, 267—272; 273—278

I. Описан волноводный метод определения диэлектрич. постоянной ε′ и потерь tgδ в зависимости от т-ры. Измерения на длине волны 3,3 *см* выполнены с помощью стандартной волноводной измерительной линии типа 33-И; для исследования был выбран метод короткозамкнутого волновода. Описана схема установки и приведены расчетные ф-лы для определения ε′ и tgδ. Погрешность измерения ε′ не превышает 1,5%, для tgδ — 15—30%. Описано также измерение температурной зависимости ε′ и tgδ с помощью измерителя диэлектриков ИД-1, работающего на волне 10 *см*. Описываемые измерения могут быть проведены при т-рах от —100 до +200°.

II. Описанным выше методом измерены температур-

...ные зависимости tgδ при длине волны 10 *см* для полиэтилена высокого давления (I), полиэтилена низкого давления (II), смеси 85% I с 15% полиизобутилена (III), политетрафторэтилена (IV), полистирола (V). Для II и IV tgδ практически не изменяется с т-рой. Для I и III на зависимости tgδ от т-ры наблюдаются максимумы, но различие высокочастотных и среднечастотных потерь в полиэтилене (РЖХим, 1956, 56864) в области сантиметровых волн провести не удается. Для V с ростом т-ры наблюдается рост tgδ. Путем анализа зависимостей частоты релаксации от т-ры для ряда полярных полимеров авторы приходят к выводу, что на сверхвысоких частотах обнаружить релаксационные диэлектрич. потери типа дипольно-эластических или дипольно-радикальных весьма трудно. Вероятнее всего следует лишь ожидать рост tgδ с повышением т-ры, что должно соответствовать подходу к области максимума потерь. Таким образом, при переходе к более высоким частотам резко возрастает т-ра, при которой достигается максимум tgδ. Экстраполяция зависимости частоты максимума tgδ от обратной т-ры к сверхвысоким частотам дает для т-ры максимума tgδ значение $\sim 400°$. Рост tgδ с ростом т-ры на волне 10 и 3,3 *см* наблюдался также для полиметилметакрилата, поликапролактама и эбонита.

Ю. Липатов

49192. **Влияние длинноцепных разветвлений на температурное положение и форму диэлектрического и механического максимума потерь поливинилацетата при частоте 2·10⁶ *гц*. Фукс, Турн, Вольф** (Der Einfluß langkettiger Verzweigungen auf Temperaturlage und Form des dielektrischen und mechanisch-dynamischen Verlusthauptmaximums von Polyvinylacetat bei der Frequenz $2 \cdot 10^6$ Hz. Fuchs O., Thurn H., Wolf K.), Kolloid-Z., 1958, **156**, № 1, 27—29 (нем.)

В функции от т-ры исследованы диэлектрич. и механич. потери 6 образцов поливинилацетата различной степени разветвленности. Показано, что форма высота и полуширина максимумов обоих видов потерь не зависит от степени разветвленности.

Ю. Липатов

49193. **О нахождении закона вязкости пластических веществ. Хейнц, Финке** (Zur Berechnung des Reibungsgesetzes plastischer Substanzen. Heinz W., Fincke A.), Kolloid-Z., 1957, **154**, № 2, 167—168 (нем.)

Показана применимость для изучения внутреннего трения пластич. тел (т. е. определения значений $f(\tau)$) методов Шульц-Грунова (РЖХим, 1955, 30436) и Павловского (РЖХим, 1955, 26882), предложенных ими для неньютоновской жидкости. Для пластич. тел в крит. области напряжения, в которой $\tau_a < \tau_0 < \tau_i$ (где τ_a и τ_i — напряжения у внешнего и внутреннего цилиндров и τ_0 — предел текучести) и $f(\tau_0) = 0$, из ур-ния $f(\tau_i) - f(\tau_0) = 2\tau_i (d\Omega / d\tau) \tau_i$ (Ω — относительная угловая скорость) получается $f(\tau_i) = 2\tau_i (d\Omega / d\tau) \tau_i$. Значение $d\Omega / d\tau$ определяется экспериментально из одной кривой течения, полученной при помощи вискозиметра Куэтта. Применив метод итерации к решению дифференциального ур-ния для $f(\tau)$, авторы приходят к ур-нию $f[(1/\alpha^{2n})\tau_1] = 2\tau_1 \Sigma_{k=0}^{n} (1/\alpha^{2k}) (d\Omega/d\tau) [(1/\alpha^{2k})\tau_1]$, где τ_1 — любое значение напряжения сдвига в пределах крит. области: $\tau_0 \leqslant \tau_1 \leqslant \tau_1 / a^2$.

С. Гликман

49194. **О фенилглициновых смолах. Накамура, Сайто**, Иватэ дайгаку когакубу кэнкю хококу Repts Technol. Iwate Univ., 1955, 9, 81—88 (японск.; рез. англ.)

При исследовании зависимости абсорбционной емкости фенилглициновых смол (I) относительно HCl от конц-ии HCl в р-ре сделан вывод, что аминополистирол (II), идущий на приготовление I, содержит 2 вида аминогрупп, различающихся по величине константы диссоциации. На основании измерения теплоты активации р-ций $CH_2ClCOOH$ с II и анилином сделан вывод, что реакционные способности этих в-в относительно $CH_2ClCOOH$ равны. Исследована абсорбционная емкость I относительно ионов 2-валентных металлов и комплексов металлов с аминами.

Из резюме авторов

49195. **Применение радиоактивных изотопов и радиации с высокой энергией в химии полимеров. Мелвилл** (The use of radioactive isotopes and high energy radiation in polymer chemistry. Melville H. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 51, 1632—1638 (англ.)

Лекция. Библ. 9 назв.

Х. Багдасарьян

49196. **Высшие виниловые эфиры. Збролли, Лейхт** (Cli esteri vinilici superiori. Sbrolli P. L., Leicht G.), Materie plast., 1958, 24, № 2, 147—156 (итал.)

Обзор. Библ. 88 назв.

49197. **Применение дициклопентадиенилжелеза при железоокислительно-восстановительной полимеризации стирола. Керн, Ачон-Самбланкат, Шульц** (Die Anwendung von Dicyclopentadienyl-Eisen bei der Eisen-Redox-Polymerisation von Styrol. Kern Werner, Achon-Samblancat Marco-Antonio, Schulz Rolf C.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 5, 763—767 (нем.)

Исследовано действие дициклопентадиенила железа (I) на полимеризацию стирола (II). I сам по себе не является катализатором полимеризации II. Однако, катализируя окислительно-восстановительную р-цию между перекисью бензоила (III) и бензоином (IV), I применим в качестве составной части окислительно-восстановительной системы при полимеризации II. Исследование влияния конц-ии I на процент превращения II в окислительно-восстановительной полимеризации (0,1 моля II полимеризуют при 50° 48 час. в системе III : I : IV) показало, что оптимальный процент превращения II (36,4%) приходится на 0,0133 ммолярную конц-ию I. Авторы считают, что при более низких конц-иях I или возникает недостаточно радикалов по р-ции: $C_6H_5COOOCOC_6H_5 + Fe^{2+} \rightarrow C_6H_5COO^- + C_6H_5COO + Fe^{3+}$, или восстановление 3-валентного Fe протекает медленно. При более высоких конц-иях I происходит восстановление пербензоильного радикала избыточными Fe^{2+}. В статье приведены также данные о полимеризации II при 50° в C_6H_6 с I и различными добавками.

С. Виноградова

49198. **Отношение реакционностей при сополимеризации метил-, пропил-, бутил-, гептил- и цетилметакрилатов с винилацетатом. Минь Сы-гуй, Чжу Чжэнь-хэ** (Min Szu-kwei, Chu Chen-ho), Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1957, 23, № 4, 262—265 (кит.; рез. англ.)

Относительные реакционности при сополимеризации метил-, пропил-, бутил-, гептил- и цетилметакрилата с винилацетатом соответственно равны: r_1 22,21 ± ± 0,89; 73,3 ± 7,4; 62,1 ± 3,8; 60,4 ± 0,4; 68,3 ± 3,2; r_2 0,072 ± 0,026; 0,186 ± 0,038; 0,127 ± 0,015; 0,271 ± 0,039; 0,135 ± 0,055. Сделан вывод, что длина алкильной группы в эфире (при длине углеродной цепи больше трех) мало влияет на его реакционность при полимеризации.

Резюме авторов

49199. **Активность мономера в каталитической полимеризации винилацетата в бензоле. Хаяси, Уно, Окамура**, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 1, 89—92 (японск.)

Измерена плотность, уд. объем, вязкость, т-ра кипения, давление пара в 2-компонентной системе C_6H_6 — винилацетат (I) при 30°. Из полученных дан-

ных вычислена активность и коэф. активности I. Определена начальная скорость полимеризации I, инициированной перекисью бензоила ($\sim$1 *г/л*) или динитрилом α,α'-азоизомасляной к-ты (0,88 *г/л*) при 60°. Получена линейная зависимость между lg скорости полимеризации и активностью мономера.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 21, 15190. K. J.

49200. Применение изотермического калориметра при 26,9° для измерения теплот сополимеризации двуокиси серы с олефинами и пересмотр кинетических данных в системах с бутеном-2. Дейнтон, Дайапер, Айвин, Шэрд (A 26.9° C isothermal calorimeter and its application to the measurement of some heats of copolymerization of sulphur dioxide with olefines, and the reassessement of the kinetic data on the butene-2 systems. Dainton F. S., Diaper J., Ivin K. J., Sheard D. R.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 9, 1269—1284 (англ.)

Описан изотермич. калориметр (К) плавления с использованием в качестве рабочего в-ва дифенилэфира (т. пл. 26,9°). Тепловые потери в К составляют ±0,0002 *кал/мин* за 3 часа, миним. и максим. значение теплот, определяемых в К, 0,004 и 30 *кал.* Теплоты образования полисульфонов, определенные с помощью описанного К, для разных олефинов равны: пропилен 20,2 ± 0,1; бутен-1 21,2 ± 0,1; гексен-1 20,7 ± 0,1; гексадецен-1 19,9 ± 0,1; *транс*-бутен-2 (I) 18,7 ± 0,1, *цис*-бутен-2 (II) 20,15±0,1; циклопентен 21,65±0,1. В случае циклопентена наблюдается повышенное значение теплоты образования полисульфанов, которое не коррелируется с теплотами гидрирования, бромирования и полимеризации и объясняется увеличением свободы вращения вокруг связи C—S. Энергии диссоциации двух связей C—S в полисульфонах и диметилсульфоне равны соответственно 81 и 80 *ккал.* Полисульфоны, полученные из I или II, вопреки имеющимся данным (РЖХим, 1957, 4641) идентичны. Рассмотрение кинетики сополимеризации SO_2 с I или II показывает, что отношение констант роста цепи в системах SO_2 — II и SO_2 — I равно 1,35, отношение констант деполимеризации в этих же системах равно $\sim 1/2$. И. Туторский

49201. Исследование аллиловой полимеризации. XII. Полимеризация и сополимеризация диаллилфталата. XIII. Полимеризация аллилацетата в растворе. Сакурада, Такахаси (Sakurada Ichiro, Takahashi Gisaku), Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, 14, № 143, 151—156; 156—161 (японск.; рез. англ.)

XII. Исследована сополимеризация винилацетата и диаллилфталата (I). Относительные реакционности r_1 и r_2 соответственно равны 0,72 и 2,0 (принято, что в полимере нет двойных связей и реакционность обеих аллильных групп в I одинакова). Измерена степень превращения в точке гелеобразования. Стирол не полимеризуется с I.

XIII. При полимеризации аллилацетата (II) в р-рах этилацетата и C_6H_6 (конц-ия II 50—90 вес.%) средний мол. вес полимера уменьшается с уменьшением конц-ии II. В р-ре CCl_4 (конц-ия II 20—80%) полимер, образующийся в начальной стадии полимеризации, содержит 2,27—3,19 атома Cl на молекулу. Сообщение XI см. РЖХим, 1958, 38482. Резюме автора

49202. Метод синтеза некоторых сополимеров гомогенного состава. I. Условия применения к бинарным системам. II. Сополимер малеинового ангидрида и винилацетата. Дансчу (Metodă pentru sinteza unor copolimeri cu compoziţii omogene. I. Condiţii de aplicabilitate de vinil. Danciu E.), Studii şi cercetări chem., 1957, 5, № 2, 331—353; № 3, 487—506 (рум.; рез. русск., франц.)

I. Описываются методы сополимеризации, позволяющие получать продукты с однородными составом и структурой при больших значениях конверсии и при составе смеси, отличающемся от азеотропного. В частности, описывается метод, называемый блок-раствор→ →суспензия, и устанавливаются физ. и синтетич. условия его применения к полимеризации бинарных смесей. Предлагается гипотеза о «тенденции к чередованию» и при помощи некоторых упрощений выводится новое ур-ние, связывающее состав и структуру сополимеров. Подробно излагается пример вычисления состава и методы автоматизации процесса, основанные на поддержании определенной т-ры кипения смеси, содержащей активный компонент с низкой летучестью.

II. Описанный метод сополимеризации применен к системе малеиновый ангидрид (I) — винилацетат (II), причем экспериментально подтверждены теоретич. предпосылки применимости метода к указанной системе. II может применяться в качестве разбавителя, что позволяет, благодаря превращению системы из бивариантной в моновариантную, сохранять постоянным состав реакционной смеси и, следовательно, образующегося сополимера. Полимеризация проводилась при добавлении конц. р-ров I в II и при удалении II во время р-ции определенными порциями с тем, чтобы в продолжение всей р-ции сохранялась постоянная т-ра кипения смеси мономеров. Метод применим, по-видимому, и к другим парам мономеров. Н. Мотовилова

49203. Влияние кислорода на полимеризацию акрилонитрила. Кербер (Der Einfluß des Sauerstoffs bei der Polymerisation von Acrylnitril. Kerber Robert), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 9, 1256—1260 (нем.)

Исследована полимеризация акрилонитрила (I) в «массе» и в различных р-рителях при 40 и 50° в присутствии O_2; инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты (II). Скорость р-ции между I и O_2 определялась по поглощению O_2. В начальной стадии наблюдается линейная зависимость между кол-вом поглощенного O_2 и временем; скорость поглощения O_2 пропорциональна конц-ии II в степени 0,5. При проведении процесса в р-ре скорость этой р-ции и ее порядок по мономеру зависят от природы и конц-ии р-рителя; скорость поглощения O_2 р-ром I в бутаноне пропорциональна конц-ии мономера в степени 1,5; в бензоле, толуоле и *н*-гептане показатель степени зависит от конц-ии мономера (т. е. от конц-ии р-рителя). Влияние р-рителя на кинетику поглощения O_2 автор объясняет его участием в р-ции обрыва цепи. Предложена следующая схема р-ций, протекающих при полимеризации I в присутствии O_2: $II \rightarrow 2R_0\cdot$, $R_0\cdot + I \rightarrow R\cdot$, $R + O_2 \rightarrow ROO\cdot$; $ROO\cdot + I \rightarrow R$; $2ROO\cdot \rightarrow X$, $2ROO\cdot + L \rightarrow Y$ (L — р-ритель, X и Y — неактивные продукты). Ур-ние для скорости р-ции поглощения O_2, выведенное на основе этой схемы, хорошо согласуется с опытом. Из данных о скоростях поглощения O_2 и распада II вычислена средняя длина кинетич. цепи (60—100). Из продуктов, полученных при пропускании O_2 через 1%-ный р-р II в I, выделена перекись с мол. в. 6500. А. Праведников

49204. Влияние эмульгатора на сополимеризацию акрилонитрила и метилметакрилата. Утида, Нагао (Uchida Moriya, Nagae Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 476—479 (японск.)

Скорость сополимеризации увеличивается с увеличением конц-ии эмульгатора (Э) до 0,6—1,0% от мономера и уменьшается при больших конц-иях Э. Величина $\eta_{(уд)}/c$ увеличивается с увеличением конц-ии Э. Каждой конц-ии Э соответствует состав мономера, обладающий миним. скоростью сополимеризации, этот минимум при изменении конц-ии эмульгатора

0—1,5 вес.% от мономера переходит от 100 мол.% метилметакрилата к 40 мол.% метилметакрилата. Состав сополимера не зависит от конц-ии Э. Ли Мен-юн

49205. **Эмульсионная полимеризация акрилонитрила.** Утида, Нагао (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 484—488 (японск.)

С увеличением конц-ии анионного эмульгатора (Э) скорость полимеризации увеличивается, степень полимеризации начинает увеличиваться при конц-ии Э 1,0% от мономера. Поверхностное натяжение на границе между акрилонитрилом и водн. р-ром Э уменьшается с увеличением конц-ии Э. Неионный Э не оказывает влияния на скорость полимеризации, на степень полимеризации и на поверхностное натяжение. В присутствии поливинилового спирта (I) скорость полимеризации увеличивается с увеличением конц-ии I, но степень полимеризации почти не изменяется, растворимость в воде акрилонитрила увеличивается. Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей уменьшается с увеличением конц-ии I. Ли Мен-юн

49206. **Влияние неионного эмульгатора на скорость сополимеризации акрилонитрила со стиролом или метилакрилатом в водной среде.** Утида, Нагао (Uchida Moriya, Nagao Hideo), Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 4, 491—494 (японск.)

При сополимеризации (С) акрилонитрила (I) и стирола обнаружено, что в отсутствие I скорость полимеризации увеличивается с увеличением конц-ии эмульгатора (Э). Присутствие I уменьшает скорость. В присутствии большого кол-ва I скорость С увеличивается с увеличением конц-ии неионного Э. При С I с метилакрилатом конц-ия неионного Э не влияет на скорость С. Ли Мен-юн

49207. **О свойствах ряда сложных виниловых эфиров.** Сообщение 1. **О полимеризации и скорости омыления мономеров.** Ростовский Е. Н., Ушаков С. Н., Баринова А. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, № 1, 59—63

Исследована кинетика полимеризации (П) винилформиата, винилбутирата, винилизобутирата и др. в массе при 80° в присутствии перекиси бензоила. Для некоторых соединений обнаружено ускорение П на средних стадиях процесса. Увеличение длины и степени разветвленности ацильной группы уменьшает скорость П. Изучение кинетики омыления эфиров показало, что относительная скорость омыления в спирт. р-ре NaOH при 25° изменяется от 0,079 (винилкротонат) до 600 (винилхлорацетат). Природа спирт. группы в меньшей степени влияет на скорость гидролиза. Наличие в реакционной среде воды (вместо C_2H_5OH) вызывает резкое ускорение омыления. Установлено наличие минимума т-ры стеклования *T*(ст.) и т-ры хрупкости при некоторой средней длине алкильной группы, которое, по-видимому, вызывается наложением двух факторов: постепенного понижения *T*(ст.) аморфной фазы при увеличении длины ацильной группы и влияния образующихся кристаллов. *T*(ст.) выше у полимеров, содержащих алкильные группы изостроения, чем у соответствующих соединений нормального строения. Н. Мотовилова

49208. **К вопросу о полимеризации аценафтилена.** Мохорчич (Zur Polymerisation des Acenaphthylens. Mohorčič G.), Bull. scient. Conseil Acad. RPF Yougosl., 1957, 3, № 4, 105—106 (нем.)

Очистка ~80%-ного сырого аценафтилена от аценафтена проведена путем хроматографич. адсорбции из петр. эфира на глиноземе с последующим образованием мол. соединения с пикриновой к-той и 3-кратной перекристаллизацией из бензола, далее разложением NH_3, перегонка с водяным паром и возгонка под вакуумом. Полимеризация проводилась нагреванием плава до 130° или в присутствии перекиси лаурила (плав и р-р в этилбензоле), или в присутствии BF_3. Выходы полимера 70—80%. Полимер исследовали вискозиметрич., осмотич. и колориметрич. методами. Все полимеры (за исключением полученного ионной полимеризацией), оказались аналогичными. Колориметрич. определение отдельных фракций обнаружило разветвленность цепей, возрастающую с повышением мол. веса. Для констант ур-ния $[\eta] = KM^a$ были получены следующие значения: $K = 9{,}66 \cdot 10^{-4}$, $a = 0{,}87$ (в тетрагидрофуране). Н. Мотовилова

49209. **Успехи в области ионной полимеризации виниловых мономеров.** Шилдкнехт (Advances in ionic polymerization of vinyl-type monomers. Schildknecht C. E.), Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 1, 107—114 (англ.)

Обзор. Библ. 129 назв.

49210. **Исследование катионной полимеризации сопряженных диолефинов.** Рунге, Ауст (Untersuchungen zur kationischen Polymerisation konjugierter Diolefine. Runge Franz, Aust Rudolf), Chem. Technik, 1957, 9, № 12, 701—704 (нем.)

Обзор. Библ. 9 назв. Х. Б.

49211. **Кинетика полимеризации изобутилена в присутствии нелетучих кислот.** Чирков Н. М., Винник М. И., В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 491—498

Изучалась полимеризация изобутилена (I) в присутствии H_2SO_4 и H_3PO_4. К-ты в виде пленок толщиною 10^{6}—10^{4} *см* наносились на трубочки из стекла или плавленого кварца абсорбцией из разбавленного водн. р-ра к-ты (0,01—0,1 н. H_2SO_4 или 1—10%-ный р-р H_3PO_4). При давл. I 50—150 *мм* рт. ст. и т-рах > 70° кинетич. кривые полимеризации подчиняются ур-нию 2-го порядка. При повышении давления и понижении т-ры наблюдаются отклонения от бимолекулярного закона. При уменьшении конц-ии H_2SO_4 с 83 до 60% бимолекулярная константа уменьшается в 32 550 раз. При т-рах > 100° с увеличением конц-ии H_3PO_4 скорость р-ции возрастает и проходит через максимум. С понижением т-ры на обоих катализаторах наблюдается независимость скорости р-ции от начального давления I, что указывает на достижение максимально возможной адсорбции I к-той. Б. Энглин

49212. **Катализаторы на основе магнийгалогеналкилов и четыреххлористого титана для синтеза аморфных и кристаллических полимеров из α-олефинов и диенов.** Долгоплоск Б. А., Романов Л. М., Ерусалимский Б. Л., Богомольный В. Я., Докл. АН СССР, 1957, 115, № 4, 731—733

На примере магнийхлорэтила, магнийбромэтила и магнийбромоктила показано, что взаимодействие магнийорганич. соединений типа RMgHal (I) с $TiCl_4$ приводит к образованию каталитич. комплекса, эффективно инициирующего полимеризацию мономеров при условии предварительного полного освобождения I от эфира. Удобно пользоваться I в виде дисперсии в парафине. Эффективность системы I — $TiCl_4$ была исследована на полимеризации этилена (II), пропилена (III), стирола и изопрена (IV). Полимеризацию II осуществляют без применения давления и внешнего обогрева (начальная т-ра 20°, в конце р-ции т-ра повышается до 50°) пропусканием II через суспензию I в бензине, содержащем небольшое кол-во $TiCl_4$. Полученный полиэтилен (V) аналогичен V, синтезированному с помощью обычного катализатора Циглера, и имеет $[\eta]$ 2,55 (измерено в декалине при 135°), т. пл. 130—138°, прочность на разрыв 335 *кг/см²* и относительное удлинение 730%. Полимеризация III

в присутствии I — $TiCl_4$ (в 1,5-*л* автоклав с мешалкой загружают 500 *мл* бензина и I — $TiCl_4$: давление 6—9 *ат*, продолжительность р-ции 1 час при 80°) приводит к образованию примерно равных кол-в аморфной и кристаллич. (изотактич.) форм полимера. Аморфная форма растворима в эфире, ее т. стекл. —35° и [η] 0,57 (в бензоле). Кристаллич. форма не растворима в кипящем гексане. Различные формы полимеров были выделены и в случае полимеризации IV (в 4-*л* автоклав с мешалкой загружают 1 *л* бензина, C_2H_5MgCl, $TiCl_4$, 0,5 *л* IV и нагревают 1 час при 70—80°; выход полимера 200 *г*). Были получены: 1) фракция, растворимая в бензоле (63% от общего кол-ва), содержащая 87% *цис*-1,4-звеньев, 5% *транс*-1,4-звеньев, 3% 1,2-звеньев и 5% 3,4-звеньев, и 2) нерастворимый полимер (37%), содержащий только 1,4-*транс*-полиизопрен. Одновременное получение *цис*-1,4-полиизопрена и *транс*-1,4-полиизопрена или аморфного и изотактич. полипропилена доказывает сосуществование в системе каталитич. комплексов различного типа, приводящих к образованию специфич. для данного комплекса структуры полимера. С. Виноградова

49213. **Исследование радикальных цепных реакций деградации. VII. О цепной реакции деградации сополимеров.** Иноуэ, Оути, Ясухира (Inoue Ryozo, Ouchi Shigeo, Yasuhira Susumu), Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1957, 14, № 143, 162—170 (японск.; рез. англ.)

Теоретическое рассмотрение термич. деградации сополимеров при пиролизе, идущем с выделением мономеров по цепному механизму. Часть VI см. РЖХим, 1958, 31273. Р. Милютинская

49214. **О цепной реакции деградации сополимеров.** Иноуэ, Оути, Ясухира (Inoue Ryozo, Ouchi Shigeo, Yasuhira Susumu), Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, Bull. Osaka Industr. Res., Inst., 1957, 8, № 3, 153—158 (японск.; рез. англ.)

Теоретическое рассмотрение термич. цепной деградации сополимеров, идущей с выделением мономеров. Выведены ур-ния для средней константы скорости инициирования, средней длины кинетич. цепи и мол. отношения летучих мономеров, удовлетворительно согласующиеся с эксперим. данными. Резюме авторов

49215. **Действие свободных радикалов на каучук. 11. N-хлоримиды и их производные как новые ингибиторы вулканизации.** Фурукава, Ямасита, Ямаваки. **12. Механизм пептизации каучука различными веществами, образующими радикалы.** Фурукава, Ямасита (Furukawa J., Yamasita S., Jamawaki T.), Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 1957, 30, № 8, 579—591, 653—654 (японск.; рез. англ.)

11. Дихлормочевина и трихлоризоциануровая к-та замедляют вулканизацию, но снижают прочность резин вследствие плохой растворимости и диспергируемости в каучуке. N-хлорсукцин- или N-хлорфталимиды, замедляющие вулканизацию, выцветают на поверхность резин. Хлоримид, полученный из тунгового масла, является хорошим замедлителем. Структура N-хлоримидов напоминает структуру замедлителей вулканизации, применяющихся в пром-сти: N-нитрозодифениламина и N-хлормеламина.

12. Пептизаторы делятся на акцепторы, эффективные при холодной пластикации в отсутствие O_2; инициаторы, эффективные при горячей пластикации на воздухе, и агенты передачи цепи, активные в обоих случаях. Акцепторы, напр. бензохинон, стабилизуют полимерные радикалы, образующиеся при механич. разрыве макромолекул. Инициаторы, напр. перекись бензоила, акцептируют атом Hα-метиленовой группы каучука, что приводит к развитию автоокислительных процессов при пластикации на воздухе и структурированию при пластикации в отсутствие O_2. Агенты передачи цепи, напр. ксилилмеркаптан (RPA № 3) в присутствии O_2 инициируют окислительную деструкцию, а в отсутствие O_2 стабилизуют полимерные свободные радикалы. Четвертичные соли NH_4, по-видимому, действуют, как инициаторы. Сообщение 10 см. РЖХим, 1958, 30949. Из резюме авторов

49216. **Влияние гексаметилентетрамина на превращение поливинилхлорида в трехмерный полимер.** Петров Г. С., Просвиркина В. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 11, 1660—1668

Изучалось превращение поливинилхлорида (I) в 3-мерный полимер в твердой фазе под влиянием гексаметилентетрамина (II), что представляет интерес в связи с выяснением возможности совмещения I с фенольно-формальдегидными смолами в прессовочных материалах, отверждаемых посредством II. Смола I получалась путем эмульсионной полимеризации в присутствии перекиси бензоила. Смеси I и II, а также чистый I свальцовывались, и листы измельчались на мельнице. Экстрагированием в приборе Сокслета определялось кол-во ацетонорастворимой фракции в зависимости от кол-ва II; при увеличении последнего снижалось содержание растворимой в ацетоне фракции. Превращение I в 3-мерный полимер характеризовалось по изменению набухания и растворимости образцов в циклогексаноне, а также термо-механич. методом Каргина. Выяснялось влияние т-ры на образование 3-мерной структуры, для чего образцы из невальцованных полимеров прогревались в течение 3 час. при 130, 150 и 170° и устанавливалась потеря в весе. Найдено, что наибольшая потеря в весе наблюдалась у тех образцов, у которых равномерно по всей их массе образовывалась наиболее густая пространственная сетка. Таким образом, процесс структурирования происходил одновременно с процессом деструкции, сопровождавшейся выделением газообразных продуктов, содержащих HCl. Однако повышения т-ры прогревания недостаточно для образования прочной и равномерно распределенной по всей массе пространственной сетки, как это наблюдалось в присутствии II, а также дифениламина и отчасти дифенилмочевины. Оптимальным кол-вом II является 4,8%, увеличение его до 11,5 и 17,7%, хотя и способствовало некоторому уменьшению растворимости и деформации, усиливало деструкцию полимера. Н. Мотовилова

49217. **Окисление высокомолекулярных соединений.** Полозов В. Ф., Федотова В. В., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке сланцев, 1958, вып. 6, 235—244

Чтобы получить представление об окислении органич. в-ва в прибалтийских сланцах при их переработке и сушке изучены р-ции окисления под влиянием O_2 высокомолекулярных соединений известного строения: церезина, полиэтилена, поливинилового спирта, фенолформальдегидных смол и сахарозы. Критерием для суждения о процессе окисления служило изменение элементарного состава. Исследуемые в-ва нагревались в термостате при 140—150° и периодически взвешивались; через определенные промежутки времени производился элементарный анализ и результаты наносились на диаграмму зависимости атомных соотношений H : C и O : C. Показано, что на начальных стадиях р-ции окисление церезина и полиэтилена имеют одинаковый характер, но затем для полиэтилена к окислению присоединяется второй процесс — отщепление H_2, сопровождающееся, вероятно, образованием циклич. структуры. Для поливинилового спирта р-ция окисления осложняется дегидратацией. Исключением является сахароза, для которой при выбранной т-ре происходит только дегидратация, но

ное окисление. Фенол- и крезолформальдегидные смолы оказались очень устойчивыми к окислению на воздухе. Н. Мотовилова

49218. **Химия высокомолекулярных веществ. Химия поликонденсационных смол. Имото, Хуан Цин-юнь, Танигаки,** Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 11, 819—821 (японск.)

Обзор. Библ. 41 назв.

49219. **Кинетика и химизм поликонденсации эфиров α-аминокислот. Сообщение 6. К вопросу о механизме поликонденсации эфиров α-аминокислот. Порошин К. Т., Козаренко Т. Д., Хургин Ю. И.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 5, 642—644

Сделана попытка выяснить механизм р-ции конденсации эфиров α-аминокислот, применяемых для синтеза пептидов, и поли-α-аминокислот. Исследована поликонденсация эфиров глицина и аланина в присутствии CO_2 в качестве инициатора процесса. После начального бурного поглощения газообразной CO_2 жидким эфиром скорость дальнейших процессов зависела от кол-ва добавленного инициатора. Предельная величина связывания CO_2 соответствует стехиометрич. соотношению эфира аминокислоты и CO_2, равному 2 : 1. В качестве 1-й фазы поликонденсации принимается образование эфира N-карбоксиаминокислоты, который с эфиром аминокислоты дает карбаматное соединение типа $R'OOCCHRNH_2HOOCNHCHRCOOR'$ (I), термолабильное, энергично разлагающееся при $> 55°$. Более устойчивы карбаматные соединения, образованные эфирами пептидов, при поликонденсации которых заметного каталич. эффекта не наблюдается. Наряду с симметричными карбаматами могут образовываться несимметричные карбаматы эфиров аминокислоты и пептида, который распадается на эфир $(n+1)$ пептида, эфир аминокислоты и CO_2, чем и объясняется рост пептидной цепи. В реакционной системе вновь возникает соединение I, которое является истинным мономером в этой р-ции. На скорость превращения эфира дипептида в дикетопиперазины CO_2 не влияет. Таким образом, происходит ступенчатый рост цепи на один аминокислотный остаток. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 13808. Н. Мотовилова

49220. **Исследование полиэтерификации двухосновных кислот и гликолей. I. Механизм кислотного катализа при полиэтерификации. Тан Ао-Цин, Юэ Го-цуй, Линь Дэ-хоу, Ли Юй-вэй, Ли Ши-вэй** (Studies on the polyesterification of dibasic acids and glycols. I. Mechanism of hydrogen-ion catalysis in polyesterification. Tang Au-chin, Yao Kuo-sui, Lin Te-hou, Li Yu-wei, Li Shih-wei), Кэсюэ цзилу, Sci. Rec., 1957, 1, № 4, 243—248 (англ.)

При полиэтерификации эквимол. кол-в янтарной или адипиновой к-т и этиленгликоля при 130—160° порядок р-ции равен $^3/_2$, ур-ние кинетики имеет вид: $(^1/1-p)^{1/2}-1 = {^3/_2}(K/1+K')c^{1/2}t$ (1), где $P=(c_0-c)/c_0$, c_0 и c — начальная и действительная конц-ия карбоксильных групп, K и K' — константы, t — время. Ур-ние (1) соблюдается до конверсии 92%. При полиэтерификации эквимол. кол-в указанных к-т и этиленгликоля при 140° в присутствии 1,12 *M* H_2SO_4 или 3 *M* H_3PO_4 порядок р-ции равен 2, ур-ние кинетики имеет вид: $(^1/1-P)^{1/2}-1=[K''/(1+K')]c_0[H^+]t$.

И. Туторский

49221. **Скорости реакций производных полиэлектролитов. II. Влияние карбоксила на реакционную способность соседних *n*-нитроанилидных групп. Уэстхед, Моравец** (Reaction rates of polyelectrolyte derivatives. II. Effect of neighboring carboxyl on the reactivity of p-nitroanilide groups. Westhead E. W., Jr, Morawetz H.), J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, № 1, 237—242 (англ.)

Спектрофотометрически измерены скорости (W) гидролиза сополимера акриловой к-ты (I) с *n*-нитроакриланилидом (II) при 135,4° в кислых и ацетатно- и фосфатно-буферных р-рах с pH 0,5—8, сополимеров II с I (9,2), II с метакриловой к-той (III) (0,07), IV, с III (2,2), *n*-нитроанилида малеиновой к-ты (V) с III (35,7) и *n*-нитроанилидов триметилуксусной (VI) (1080), глутаровой (VII) (1540) и янтарной (VIII) (2280) к-т при 84,4° в щел. р-рах (0,102—1,02 н. NaOH); в квадратных скобках помещены значения соответствующих констант скоростей в 10^5 *л/моль сек*. В случае сополимера II-I W падает при увеличении pH от 0,5 до 2, не зависит от pH в интервале $2 < pH < 6$ и снова падает при увеличении pH (6—8). По мнению авторов, лимитирующей стадией превращения в этом случае является взаимодействие неионизированной карбоксильной группы (КГ) с соседней нитроанилидной группой (НГ). Тот факт, что W для сополимеров I-II, II-III, I-IV и III-IV на ~4 порядка меньше, чем для VI-VIII в тех же условиях, объясняется предположением, что в щел. среде лимитирующей стадией является взаимодействие НГ с гидроксилом; КГ, образуя водородные связи с НГ, уменьшают их реакционную способность; добавки ионов Ba^{2+}, образующих комплексы с КГ, разрушают водородные связи и за счет этого катализируют гидролиз. Нитроанилиды, образующиеся при конденсации *n*-нитроанилина с сополимером III-малеиновый ангидрид при 84° в кислой или нейтр. среде не гидролизуются, а отщепляют воду с образованием имида; при увеличении pH от 2 до 8 скорость имидизации, увеличиваясь, проходит через максимум (при pH 5).

Часть I см. РЖХим, 1955, 54868. Г. Королев

49222. **Получение поли-6-капролактама с высоким молекулярным весом в лаборатории. Рыбникарж, Зайичек** (Laboratorní příprava poly-6-kaproamidu s vysokou molekulovou vahou. Rybnikář František, Zajíček Otmar), Chem. prûmysl, 1957, 7, № 11, 619—623 (чешск.; рез. русск., англ.)

Разработан простой способ получения высокомолекулярного поли-6-капролактама (I) из 6-капролактама (II) и из продажного поли-6-капроамида (III) методом термич. поликонденсации в присутствии кислотных катализаторов. Найдено, что поликонденсация II дает наилучшие результаты, если ее ведут 2 часа при нормальном давлении и еще 4 часа при давл. 1—2 *мм* рт. ст., а в качестве катализаторов применяют ортофосфорную к-ту и 6-аминокапроновую к-ту в кол-вах 0,01% 10—15% от веса конденсируемой массы соответственно. Для поликонденсации III оптимальной является выдержка массы в течение 6 час. при давл. 1—2 *мм* рт. ст. в присутствии ортофосфорной к-ты в кол-ве 0,01%. Примеси, содержащиеся в III, могут существенно снизить вязкость получаемого полимера. Поликонденсация во всех случаях велась при 250°. Расплав приобретает наибольшую вязкость, если поликонденсацию, катализируемую 0,01% ортофосфорной к-ты, заканчивают при разрежении 0,5—2 *мм* рт. ст. Бо́льшие кол-ва ортофосфорной к-ты ингибируют процесс. Ортоборная к-та значительно менее активна.

Э. Мацеевская

49223. **Циклополисилоксаны, полученные при согидролизе диметилдихлорсилана с метилдихлорсиланом и этилдихлорсиланом. Окавара, Такахаси, Сакияма** (Cyclopolysiloxanes from cohydrolysis of dimethyldichlorosilane with methyldichlorosilane and ethyldichlorosilane. Okawara Rokuro, Takahashi Ukiko, Sakiyama Minoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 6, 608—611 (англ.)

Описываются способ получения и свойства метилгидроциклотетрасилоксанов D_3D', D_2D_2' и DD_3'(D —

— $(CH_3)_2SiO$, $D' — CH_3HSiO$) и аналогичных им этилметилгидроциклотетрасилоксанов D_3D^*, $D_2D_2^*$ и DD_3^* ($D^* — C_2H_5SiHO$). Гидролиз проводился путем добавления хлорсиланов к смеси эфира и воды; полученный продукт разгонялся и подвергался термич. воздействию при уменьшенном давлении (10—20 *мм* рт. ст.). Почти все кол-во продукта гидролиза отгонялось как неизмененный продукт, а оставшийся гель без остатка перегруппировывался при нагревании до 450° (т-ра куба). Кол-во обоих продуктов менялось в зависимости от состава исходной смеси, но содержание в них активного Н практически одинаково. Обе части затем смешивались и состав тетрасилоксанов определялся фракционированием через высокоэффективную колонку. Тетрасилоксаны составляли $\sim$ 40—50% гидролизата. Величина замещения одной группы D′ группой D аналогично влиянию замещения Н (—Si) одной метильной группой. Последовательное замещение в ряду циклич. соединений $D_nD'_{4-n}$ метильной группой вызывает правильное повышение т-ры кипения и показателя преломления и уменьшение плотности. В изомерных соединениях $D_nD^*_{4-n}$ наблюдается постепенное повышение т-ры кипения, плотности и показателя преломления при последовательном замещении групп D группами D*. Константы D_4^* не согласуются со свойствами тетрамера, но хорошо подходят к тримеру, описанному ранее. Первому члену ряда D_n^* на основании определения мол. веса и изучении ИК-спектра приписывается ф-ла циклотримера; тем самым исправляется допущенная ранее ошибка (РЖХим, 1957, 4459; 1958, 8028).

Н. Мотовилова

49224. Об энтальпии полимеризации циклических формалей. Скуратов С. М., Стрепихеев А. А., Штехер С. Ш., Волохина А. В., Докл. АН СССР, 1957, 117, № 2, 263—265

Теплоты сгорания (*ккал/моль*) при 20° циклич. формалей (ж) при 1 *атм* до CO_2 и H_2O калориметрически равны: этилен 407,6; триметилен 557,7; тетраметилен 719,4; пентаметилен 884,0; дибутилформаль 1398,7. Теплоты испарения и сгорания (г) при 20° рассчитаны по полуэмпирич. соотношениям (Heukelom W., Rec. Trav. Chim., 1949, 68, 661). Значения энтальпии циклизации (*ккал/моль*), равные разности теплот сгорания (г) и теплот сгорания, рассчитанных по аддитивности, в зависимости от числа членов в цикле (первая центра) равны: 5, 6,2; 6, 0,0; 7, 4,7; 8, 12,8.

И. Туторский

49225. Исследование в области лактонов и лактамов. Сообщение 8. Получение препарата поливинилпирролидона пролонгирующего действия. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 11, 1406—1408

Описан метод получения полимеров винилпирролидона (I) с относительно высоким мол. весом, обладающих пролонгирующим действием (продление действия лекарственных в-в). Полимеризация I осуществлялась в блоке в присутствии H_2O_2 или динитрила азоизомасляной к-ты (II), а также в водн. р-ре под влиянием H_2O_2. В присутствии II полимеризация протекает при более низкой т-ре, но и значительно медленнее, чем с H_2O_2. При повышении т-ры полимеризации до 100° полимеры почти всегда приобретают неприятный запах и желтоватую окраску. Полимеризация в р-рах протекает при сравнительно невысокой т-ре, выход продукта увеличивается, полимер не имеет цвета и запаха. Физиологич. исследования показали, что оптимальными свойствами в качестве пролонгатора обладает образец с относительной вязкостью 3,74, осмотич. давл. 270 *мм* вод. ст. и средним мол. в. $\sim$50 000.

Н. Мотовилова

49226. Созревание вискозы. Востерс (Viscose ripening. Vosters Harry L.), J. Polymer Sci., 1957, 26, № 113, 242—244 (англ.)

В процессе созревания вискозы скорость р-ции непрерывно меняется. В связи с этим предполагается, что в вискозе присутствуют 2 типа ксантогенатов, один из которых созревает со скоростью 1-го порядка, а другой — 2-го.

М. Мосевицкий

49227. Реакции полиприсоединения. Ивакура, Кагаку, 1957, Прилож. № 3, 65—76 (японск.)

Рассмотрены различные р-ции полиприсоединения ионного и радикального типа, приводящие к полимерам главным образом полиамидного типа.

Л. Я.

49228. Карбоцепные полимеры и сополимеры. II. Синтез и полимеризация 2-алкоксистиролов. Колесников Г. С., Погосян Г. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 11, 3009—3011

С целью выяснения влияния положения заместителя на т-ру стеклования полимеров алкоксистиролов (АОС) синтезированы и подвергнуты полимеризации 2-метокси-(I)-, 2-этокси (II)-, 2-*н*-пропокси (III)-, 2-*н*-бутокси-(IV), 2-изоамилокси (V)-, 2-*н*-нонилокси (VI)-стиролы. Синтез I — VI осуществляют аналогично описанному ранее синтезу 4-АОС (РЖХим, 1958, 31298); причем 2-алкоксибромбензолы синтезируют из 2-бромфенола. Перечисляются АОС, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}, т-ра стеклования полимера АОС: I, 55,8, 82—84/12, 1,5620, 1,0100, 86; II, 60,8, 112—113/27, 1,5468, 0,9914, 83; III, 61,1, 105—107/13—14, 1,5344, 0,9803, 73; IV, 53,7, 120—122/13, 1,5318, 0,9551, 46; V, 43,2, 126—129/14, 1,5250, 0,9506, 57; VI, 50,0, 175—177/13, 1,5104, 0,9296. В ряду *н*-АОС т-ра стеклования полимеров понижается с увеличением длины радикала алкоксигруппы. Более низкие т-ры стеклования полимеров 2-АОС по сравнению с полимерами 4-АОС объясняются более рыхлой упаковкой молекул у полимеров 2-АОС вследствие пространственных препятствий, создаваемых алкоксигруппами, находящимися в орто-положении к основной цепи полимера.

С. В.

49229. Получение высокомолекулярных кремнийорганических соединений на основе нитратов целлюлозы. Крешков А. П., Гурецкий И. Я., Андреев П. А., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 107—115

Исследовано взаимодействие нитратов целлюлозы (НЦ) с тетраметокси-(I), тетраэтокси-(II), тетра-*н*-бутокси-, тетраизоамилокси-, триметилметокси-, диэтилдиметокси-, диэтилдиэтоксисиланами и изучены свойства полученных продуктов. Взаимодействие НЦ с эфирами ортокремневой к-ты (ЭК) протекает в основном за счет неэтерифицированных НО-групп и за счет переэтерификации нитратных групп. В присутствии незначительных кол-в HCl (газ) возможен частичный гидролиз ЭК и образование более сложных продуктов взаимодействия с НЦ. Молярные кол-ва ЭК приливали к 10%-ному р-ру НЦ в ацетоне (55°, 5—15 час.). Продукты р-ции осаждали бензолом. Р-ции проводили также без р-рителя с I при 110—120° и с II при 130—155° в течение 4 час. Полученные кремний-нитроцеллюлозные высокомолекулярные соединения отличаются от исходной НЦ гидрофобностью, пониженной горючестью, меньшей растворимостью и большей стойкостью к к-там. Исследован их элементарный состав и влияние на него условий р-ции. Присутствие в ЭК больших кол-в хлорпроизводных приводит к образованию твердого нерастворимого продукта. Свойства полученных продуктов позволяют исследовать возможность их технич. применения.

С. Виноградова

49230. Реакции взаимодействия между некоторыми кремнийорганическими соединениями и ангидридами и галогенангидридами фосфора. Крешков А. П.

Карагеев Д. А., Тр. Моск. Хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 116—126

Изучено действие P_2O_5, PCl_3 и $POCl_3$ на $Si(OR)_4$, где R = CH_3 (I), C_2H_5 (II), C_3H_7 (III), C_4H_9 (IV), C_6H_5 (V) и $C_6H_4CH_3$-*o* (VI). К 0,15 моля **I—IV** прибавляют 0,05 моля P_2O_5, через 30 мин. кипятят 3—4 часа, образуются гигроскопичные, нерастворимые, твердые полимерные в-ва со звеном макромолекулы соответственно (в скобках d^{20}): $Si_3P_4C_6H_{22}O_{21}$ (1,87), $Si_2P_2C_4H_{12}O_{11}$ (1,87), $Si_2P_2C_6H_{16}O_{13}$ (1,33) и $Si_2P_2C_8H_{22}O_{12}$ (1,27). При взаимодействии 0,2 моля I или II с 0,1 моля $POCl_3$ или 0,1 моля IV с 0,1 моля $POCl_3$ (кипячение для I 15 мин., для II и IV — 3—4 часа) образуются твердые полимерные соединения со звеном макромолекулы: $Si_4P_3C_3H_{13}O_{19}$ (2,01), $Si_2P_2C_2H_{10}O_{12}$ (1,68) и $Si_3P_2C_4H_{16}O_{15}$ (1,73). Побочно образуются RCl, $Si(OR)_3Cl$ и $Si(OR)_2Cl_2$. Предложены структуры звена макромолекулы в полученных полимерах. V и VI реагируют с PCl_3 и $POCl_3$ с образованием полных эфиров H_3PO_3 или H_3PO_3 и $SiCl_4$. Из VI и $POCl_3$ получен $OP(OC_6H_4CH_3\text{-}o)_3$, выход 15—20%, т. кип. 408—410°/758 *мм*, d_4^{22} 1,7906. Определены ИК-спектры полученных в-в. Различие в поведении I—IV и V—VI с P_2O_5, $POCl_3$ и PCl_3 объясняется большей прочностью связи $O—C_6H_5$ по сравнению с O—AlK и меньшей прочностью связи $Si—OC_6H_5$ по сравнению с Si—OAlK. Г. Моцарев

49231. **Синтез макромолекулярных комплексообразователей из аминофенолов и глиоксаля. Байер** (Synthese makromolekularer Komplexbildner aus Aminophenolen und Glyoxal. Bayer Ernst), Chem. Ber., 1957, 90, № 12, 2785—2791 (нем.)

Синтезированы высокомолекулярные шиффовы основания из аминофенолов и глиоксаля (I), способные избирательно связывать ионы металлов с образованием комплексных соединений, которые при действии к-т распадаются на исходный полимер и металл (ср. РЖХим, 1958, 31999), что позволяет использовать полученные в-ва в технике и анализе для разделения металлов. Количественно изучена способность полимеров связывать металлы, характеризуемая кол-вом металла в *г*, связываемом 100 *г* полимера (величина A). К 0,1 моля дихлоргидрата 2,6-диамино-*n*-крезола (полученного восстановлением динитрокрезола над Pt из PtO_2) в 500 *мл* 50%-ного CH_3OH добавляют ~ 200 *мл* 0,1 н. NaOH (до pH 7,5), 10 *мл* 40%-ного **I**, кипятят 2 часа в токе N_2, через 12 час. (~ 20°) отфильтровывают линейный полиглиоксальдиамино-*n*-крезол (II) с элементарным звеном —CH=N—R—N=CHCH=N—R—N=CH—, где R = 1-окси-4-метилфенилен-2,6. К 0,1 моля трихлоргидрата 2,4,6-триаминофенола (III) (полученного с выходом 93% восстановлением пикриновой к-ты над Pt из PtO_2) в 1,5 *л* CH_3OH добавляют 30 *мл* 10 н. NaOH, затем 0,15 моля I в виде 40%-ного р-ра, кипятят 30 мин. (все операции в атмосфере N_2), через 2 часа (0°) отфильтровывают разветвленный полиглиоксальтриаминофенол (IV) с элементарным звеном 2,4,6-(—CH=N)$_3C_6H_2OH$-1. 62 *г* III растворяют в 1,3 *л* воды, добавляют 250 *мл* 1 н. NaOH и 550 *мл* 40%-ного I, кипятят 1 час, горячий р-р центрифугируют, получают политриаминофенилглиоксаль (V) сетчатой структуры за счет избытка I, выход 81 *г*. V получают в виде зерен диам. 1—10 *мм*, пригодных в качестве насадки для колонн. Для определения A полимер суспендируют в р-ре, содержащем определенное кол-во ионов металла, встряхивают 12 час., центрифугируют, в р-ре аналитически определяют кол-во оставшихся ионов. Значения A для II: Cu 3—13, U (в виде уранила) 5—10, Ni 0. Для IV: Cu 9,1, U 10,4, Ni 0,91. Для V: Cu 6,25, U 27,5, Ni 3,90, Co 4,00. Т. Амбруш

49232. **Полимеризация ароматических изоцианатов. Джонс, Савилл** (The polymerisation of aromatic isocyanates. Jones J. Idris, Savill N. G.), J. Chem. Soc., 1957, Oct., 4392—4394 (англ.)

Исследована полимеризация фенилизоцианата (I), дифенил-(II), 1-нафтил (III)-, 2-нафтил (IV)-изоцианатов и 2 : 4-диизоцианатотолуола (V). I в р-ре окисей этилена, пропилена (VI), стирола и в эпихлоргидрине (VII) в присутствии следов C_5H_5N (VIII) с колич. выходом дает трифенилизоцианурат (IX) (взаимодействием 10 *г* I, 8 *г* VII и 1 капли VIII в течение 2 дней при ~ 20° получают 10 *г* IX с т. пл. 285°). В отсутствие VIII р-ция не протекает. I также не реагирует в присутствии VIII в сухих C_6H_6, CCl_3H, петр. эфире. В присутствии 2% хлористого цетилпиридиния I в течение месяца образует IX с выходом 48%. Каталитич. действие VIII, по-видимому, связано с образованием первичной структуры: $-\overset{+}{N}-C-C-\overset{-}{O}$. IX получают также из димера I (в теплом VII в присутствии VIII). В противоположность димеризации, р-ция тримеризации необратима. II—IV с VII и VIII при тщательном исключении влаги также образуют соответствующие тримеры, но с небольшими выходами. Образование тримеров подтверждают определением т-ры плавления продуктов и исследованием ИК-спектров поглощения. V в р-ре VI в присутствии VIII превращается в нерастворимый полимер. С. Виноградова

49233. **Изучение строения карбоксиметилцеллюлозы и ее производных. Климова О. М., Кристалинская М. Г.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 9, 1421—1424

Приведены данные о влиянии карбоксиметильной группы (КМГ) в карбоксиметилцеллюлозе (II) с γ = 63 на реакционную способность (РС) целлюлозы (III) в процессе вторичной эфиризации. При ацетилировании III и II образуются соответственно ацетилцеллюлоза (IV) с γ = 147 и ацетилкарбоксиметилцеллюлоза (V) с γ = 52; сумма эфирных групп и свободных первичных гидроксилов для III (1,03), IV с γ = 53 (1,01) и бензилцеллюлозы (1,08) близка к I, тогда как для II она составляет 0,88. На основании полученных данных авторы заключают, что на первой стадии р-ции эфирные группы присоединяются преимущественно к первичным гидроксилам и что введение КМГ снижает РС III при образовании как сложных, так и простых эфиров, но не влияет на относительную РС гидроксилов. Н. Леншина

49234. **Лигнин. VIII. Молекулярные веса лигносульфонатов во время делигнификации растворами бисульфитсернистая кислота. Нокихара, Татл, Феличетта, Мак-Карти** (Lignin. VIII. Molecular weights of lignin sulfonates during delignification by bisulfite-sulfurous acid solutions. Nokihara Ezio, Tuttle M. Jean, Felicetta Vincent F., McCarthy Joseph L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79, № 16, 4495—4499 (англ.)**

Средний мол. вес лигносульфонатов, перешедших в р-р из древесины хэмлока и ели, изменяется в зависимости от времени варки (135°, 4 и 8% свободного SO_2). В начальный период он колеблется в пределах 2000—4000, к моменту, близкому полной делигнификации, он достигает максим. значения 11 000. Дальнейшая обработка приводит к снижению среднего мол. веса до 5000, а затем наблюдается новое повышение его. Такое изменение мол. веса является следствием трех процессов, протекающих при делигнификации одновременно, но с различными скоростями, а именно: гидролиз гидролизующихся связей полимерного лигнина, поликонденсация отдельных молекул лигнина друг с другом и процесс диффузии лигносульфонатов из древесины в р-р. В случае древесины клена средний мол. вес лигносульфонатов остается почти постоянным на

протяжении всего времени обработки, но абс. величина его значительно более низкая — порядка 1000—1500. Сообщение VII РЖХим, 1958, 13407. Т. Макарова

49235. Лигнин. IX. Влияние кислотности варочных растворов на молекулярные веса лигносульфонатов. Феличетта, Мак-Карти (Lignin. IX. Molecular weights of lignin sulfonates as influenced by certain acidic conditions. Felicetta Vincent F., McCarthy Joseph L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 16, 4499—4502 (англ.)

Делигнификацию древесины хэмлока проводили путем последовательной варки с пятью водн. р-рами бисульфита натрия-сернистая к-та возрастающей кислотности (pH 4,8; 4,8; 3,4; 2,51; 2,09). После каждой обработки р-р удаляли и подвергали исследованию, а остаток древесины обрабатывали свежим р-ром большей кислотности. Мол. вес перешедших в р-р лигносульфонатов последовательно возрастал до четвертой обработки включительно (3400; 6600; 14 500; 30 000), после пятой обработки он понизился до 20 000. В результате гидролиза лигносульфонатов водн. р-рами бисульфита натрия-сернистая к-та при 130° в течение 15 час. получили значительное относительное понижение мол. весов, но прогрессивно возрастающих от первого образца до пятого включительно. При проведении кислого гидролиза на образцах недиализуемых лигносульфонатов водн. р-рами бисульфита натрия-сернистая к-та, а также водн. р-рами HCl было установлено, что гидролиз протекает только до определенной степени, а скорость гидролиза пропорциональна конц-ии гидролизующихся связей. Т. Макарова

49236. Структура пекимена, полисахаридного компонента *Poria cocos* Вольфа. Уорси, Уилан (Structure of pachyman, the polysaccharide component of *Poria cocos* Wolf. Warsi S. A., Whelan W. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 48, 1573 (англ.)

Исследовано строение пекимена (I) полисахарида, входящего в состав грибов *Poria cocos* Вольфа (или *Pachyma hoelen* Rumph.), растущих на корнях деревьев. Гидролизом I с 90%-ной HCOOH, затем с разб. H_2SO_4, получены глюкоза (34,3%) и олигосахариды, разделенные на угле-целите. Выделены ламинарибиоза, ламинаритриоза, ламинаритетраоза и ламинарипентаоза. Таким образом, I является полимером β-глюкозы, имеющим только 1:3-связи. Гидролиз метилированного I приводит, вероятно, к 2,4,6-триметилглюкозе, близкой по свойствам к 2,3,6-триметилглюкозе, чем и объясняется ошибочное предположение о наличии 1:5-связей в I (Takeda K., Mem Tottori agric. Coll., 1935, 3, 1). В. Зеленкова

49237. Щелочное разложение полисахаридов. Часть I. Растворимые продукты действия гидроокиси натрия на целлюлозу. Ричардс, Стефтон (The alkaline degradation of polysaccharides. Part I. Soluble products of the action of sodium hydroxide on cellulose. Richards G. N., Sephton H. H.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4492—4499 (англ.)

При кипячении хлопкового гидрата целлюлозы в 0,5 н. NaOH (100° 30 мин.) выделены растворимые продукты, из которых основными являются D-глюко-*изо*-сахарная к-та (44%) и HCOOH (7—8%). Из числа второстепенных растворимых продуктов в наибольшем кол-ве образуется масляная к-та (4,3%) и CH_3COOH (~ 2%). Данные выведены на основании ИК-спектров и хроматографии, а также периодатного окисления лактонизированных к-т. Обсуждены возможные механизмы реакции. Т. Макарова

49238. Щелочное разложение полисахаридов. Часть II. Щелочеустойчивый остаток при действии гидроокиси натрия на целлюлозу. Макелл, Ричардс (The alkaline degradation of polysaccharides. Part II. The alkalistable residue from the action of sodium hydroxide on cellulose. Machell G., Richards G. N.), J. Chem. Soc., 1957, Nov., 4500—4506 (англ.)

Установлено, что при обработке хлопкового гидрата целлюлозы 0,5 н. NaOH (100°, в N_2, 20 час.) образуется щелочеустойчивый остаток (42%) со степенью полимеризации 180, абсорбирующий 4,2 ммоля на 100 г метиленовой синей. Гидролиз этого щелочеустойчивого полисахарида приводит к образованию α- и β-D-глюкометасахарных к-т. Одновременно образуются следы других к-т, из которых с помощью хроматографич. анализа обнаружена α-D-глюкосахарная к-та. Сделано заключение, что образование этих к-т происходит в результате щел. перегруппировки редуцирующего конечного глюкозного остатка целлюлозной молекулы, что и придает устойчивость к щелочам. Т. Макарова

49239. О механизме термического распада целлюлозы в вакууме и образовании 1:6-ангидро-1,5-глюкопиранозы — левоглюкозана. Голова О. П., Пахомов А. М., Андриевская Е. А., Крылова Р. Г., Докл. АН СССР, 1957, **115**, № 6, 1122—1125

Ранее предложенный (Irvine J. C., J. Soc. Chem. Ind., 1921, 119, 1744) гидролитич. и дегидратационный механизм образования 1:6-ангидроглюкопиранозы — левоглюкозана (I) при термич. распаде целлюлозы (Ц) опровергается небольшим выходом I при термич. распаде легкогидролизуемой Ц, глюкозы (II) и целлобиозы с добавкой II. Предположено, что образование I происходит через распад молекулы Ц по 1,4-β-глюкозидным связям с последующей изомеризацией полученных фрагментов цепи в I путем миграции водорода OH-группы от $C_{(6)}$ к атому кислорода при $C_{(4)}$ и замыкания $C_{(1)}$ и $C_{(6)}$ через кислород. Образование I со значительным выходом происходит только при наличии определенной длины цепи молекулы Ц и ее уплотненной структуры, у которой в виду блокировки OH-групп водородными связями тормозятся процессы дегидратации и другие побочные процессы. Е. Родионова

49240. Исследование состава оболочек земляного ореха. Часть II. Химическая структура гемицеллюлозы A_1 скорлупы земляного ореха. Радхакришнамурти, Сринивасан (Studies on groundnut shells. Part II. The chemical constitution of groundnut shell hemicellulose A_1. Radhakrishnamurthy B., Srinivasan V. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A46, № 1, 53—60 (англ.)

Показано, что гемицеллюлоза A_1 (ГЦ-A_1) скорлупы земляного ореха состоит из остатков D-ксилозы и D-глюкуроновой к-ты. Метилирование ГЦ-A_1 с последующим гидролизом дало 2,3,4-три-метил-D-ксилозу, 2,3-диметил-D-ксилозу и 2-(2,3,4-триметил-D-глюкуронозил)-3-метил-D-ксилозу в мол. соотношениях 1:30:1. На основании этого предполагается, что молекула ГЦ-A_1 представляет собой цепь из β-D-ксилопиранозных остатков, связанных в положении 1—4 с остатком D-глюкуроновой к-ты, связанным с C_2 одного из остатков ксилозы. Часть I см. РЖХимБХ, 1958, 13843. Т. Макарова

49241. О действии каротиноидов в процессах аутоокисления и полимеризации. Сообщение VI. Действие ксантофила, ликопина и кроцетина в качестве акцепторов перекисного кислорода. Бодя, Флореску, Гросс (Asupra acţiunii carotinoidelor în procese de autoxidare şi polimerizare. Nota VI. Funcţionarea xantofilei, licopinei şi a crocetinei ca acceptori de oxigen peroxidic. Bodea C., Florescu M., Gross J.), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 3-4, 167—173 (рум.; рез. русск., франц.)

В результате исследования аутоокисления бензойного (I) и уксусного альдегидов (II) и циклогексена (III) в присутствии одного из следующих каротино-

дов: ксантофила (ОН-содержащий каротиноид, извлечен из сухих листьев каштана (выход 50 *мг* из 250 *г* листьев)), ликопина (каротиноид с псевдоионовыми системами, извлечен с выходом 100 *мг* из 1 *кг* томатной пасты) и кроцетина (двуосновная к-та с числом С-атомов < 40, извлечена из тычинок *Crocus sativus* (выход 16 *мг* из 20 *г* тычинок)) установлено, что эти каротиноиды аналогично каротину действуют как акцепторы перекисного O_2. В присутствии малых кол-в каротиноидов аутоокисление I и II прекращается, а аутоокисление III замедляется; действие каротиноидов, сопровождающееся их обесцвечиванием, объясняется обрывом р-ций аутоокисления I, II и III вследствие перехода атома перекисного О от перекисных радикалов к двойным связям каротиноидов. Заключено, что каротиноиды всех видов можно использовать в качестве антиоксидантов в процессах аутоокисления. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 23734. Л. Песин

49242. **О природе самопроизвольного изменения вязкости растворов сальварсана. Крафт М. Я., Сытина Е. Н.** Докл. АН СССР, 1957, 116, № 1, 89—92

Показано, что самопроизвольные изменения вязкости р-ров сальварсана (С) подчиняются определенным закономерностям, которые подтверждают ранее высказанные авторами предположения о том, что С является истинным высокомолекулярным в-вом. Степень полимеризации С в зависимости от условий (pH, т-ры, конц-ии) может или увеличиваться за счет дегидратации, или уменьшаться за счет гидролитич. расщепления образовавшейся связи As—O—As. Это подтверждается исследованием С, полученного как по методу Эрлиха и Бертхейма (С-1), так и по Коберу (С-2). Вязкость р-ров С-1 и С-2 в 1 н. HCl (~ 20°, 3 дня, CO_2) возрастает, что соответствует увеличению мол. веса у С-1 с 7200 до 37 000, и у С-2 с 193 000 до ≈ 1 000 000. Вязкость 1%-ного р-ра С-2 в 2 н. HCl после длительной выдержки при 35—36° снизилась до уровня С-1. Е. Родионова

49243 Д. **О синтезе полимеров из алифатических диазосоединений. Сергеев В. А.** Автореф. дис. канд. хим. н., Ин-т элементоорган. соединений АН СССР, М., 1957

См. также раздел *Каучук натуральный и Синтетический. Резина и Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 46173, 48889. Кинетика и механизм полимеризации 46624; деполимеризации 48879. Природн. высокомол. в-ва 48980, 48981, 48987, 48988, 49045, 49046, 49051, 49052.

Абдуллаев
Аблов А.
Абрамов
46847
Абрамов
Абрамов
Абрамова
Або Я.
47825 П
Ава 47425
Августини
47538 К
Авидон С.
Аванпов
Агабабян
Агава 4776
Агбалян
Агова М.
Аграновска
Адамович
Адаскин
Азаров К.
Азатян В.
Айвазов
Акияма 46
Акияма 46
Алексеенко
Алехина В
Алиева Г.
Алимарин
Алимов П
47866
Аливдина
Алякринска
Аманума
Амирасланс
Амия Й.
Ампилогов
Амстиславс
47075
Ананикян
Андреев П.
Андреева
Андреева
Андреещев
Андренчев
Андриевска
Андросов
Андрюхина
Аннаев Р.
Антонов В
Антонова

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдуллаева М. И. 47351
Аблов А. В. 46477
Абрамов В. С. 46841, 46847
Абрамов Г. А. 46088
Абрамов Ш. А. 48416
Абрамова И. Н. 47279
Абэ Я. 47821 П — 47825 П
Ава 47425
Августиник А. И. 47538 К
Авидон С. И. 47351
Авнапов В. А. 48060
Агабабян А. А. 48575
Агава 47768
Агбалян С. Г. 46745
Агова М. 46809
Аграновская А. И. 45807
Адамович Л. П. 46378
Адаскин Е. М. 48264
Азаров К. П. 47570
Азатян В. Д. 46685
Айвазов Б. В. 46147
Акияма 46428
Акияма 46428
Алексеенко В. И. 48714
Алехина В. Г. 48429
Алиева Г. А. 48055
Алимарин И. П. 46345
Алимов П. И. 46848, 47866
Аливдина Е. С. 46297
Алякринская Н. А. 48454
Аманума 45819, 47348
Амирасланов А. М. 45836
Амин Й. 47369 П
Амфилогов И. Е. 46158
Амстиславский Д. М. 47075
Ананикян Л. П. 47014
Андреев П. А. 49229
Андреева М. А. 47920
Андреева М. И. 45951
Андреещев Е. А. 45785
Андреичев П. П. 47042
Андриевская Е. А. 49239
Андросов В. Ф. 45551
Андрюхина Т. Д. 47554
Аннаев Р. Г. 45809
Антонов В. В. 46435
Антонова Е. А. 47575
Аоки 47636
Аполлонова А. Н. 46145
Араи 47312
Аракава С. 47792 П
Арамаки 47169
Арахов С. В. 47746
Арбузов Б. А. 46850
Арефьева Т. В. 46429, 46430
Ароян А. А. 46746
Артамонов В. С. 47154
Асаки 46762
Асано 46196
Асаока 49003
Асатиани В. С. 47782
Аскарова Я. Н. 47194
Атаманенко Н. Н. 46421
Атапита Т. 45819
Ауэрман Л. Я. 48465, 48471, 48472, 48475, 48479, 48486, 48490—48492
Африкян В. Г. 46744, 46747
Ахрем И. С. 46591
Аширов К. Б. 46313
Ашмарин Н. В. 47023

Б

Баба 45561
Баба 48395
Бабаева А. В. 46234
Бабаханов Р. А. 46683
Бабаян А. Т. 46590
Бабенко А. С. 46380
Бабиевский К. К. 46714
Бабий В. И. 48014
Бабушкин В. 47592
Багаряцкий Ю. А. 45713
Багатуров С. А. 47027
Багоцкий В. С. 46113
Багрецов В. Ф. 46146
Баданян Ш. О. 46651
Базилевич В. В. 48055
Базулина Э. Ф. 48490
Бальтрушайтене Б. 47649
Балякина М. В. 46938
Банковская Н. Н. 46843, 47855
Баранов А. В. 47322
Барановский Н. 48548
Бардышев И. И. 48248
Барелко Е. В. 46102
Барзаковский В. П. 45542
Баринова А. Н. 49207
Бартенев Г. М. 47549
Бартенев С. А. 46073
Барщевский М. М. 48011
Барщевский Ф. 47515
Басаргина К. Л. 47413
Батуев М. И. 46836
Батыр Д. Г. 46246 Д, 46477
Бахарев А. И. 48895
Баширова Р. С. 48473
Башкиров А. Н. 48317
Безмозгин Э. С. 48011
Безуглова Т. П. 46426
Бейдер С. Я. 47676
Беланчиков Г. П. 48106
Бельскис В. 47649
Бельтюков К. Г. 47637
Белявский В. Ф. 45537
Беляев Л. М. 45779
Белянин В. Б. 45609
Бергман А. Г. 45941
Бережная В. Г. 45939
Березина Н. И. 48473
Беридзе Г. И. 48420
Берсенев А. П. 48231, 48272 Д
Беспятов М. П. 48304, 48319
Беус А. А. 46279
Биктимирова Л. Г. 46844
Билык О. Г. 46216
Блох С. А. 47539 Д
Блохин М. А. 45747
Блэнкс Р. 47652 К
Бобович Я. С. 45659
Богданов В. 48623 К
Богданов Г. Ф. 45596
Богданова А. В. 46632
Богдановский Г. А. 46106
Боголюбов Н. Н. 45910
Богомолов Ю. В. 45751
Богомольный В. Я. 49212
Богоносцева Н. П. 46850
Бозвелиев Л. 46634
Борисов А. Ф. 47552
Борисов С. Н. 46826, 46831
Борисова В. Г. 47801
Борисович Г. Ф. 48881
Боровая М. С. 48106
Боровский И. Б. 46498
Бородин Л. С. 46280
Бочевер Ф. М. 47195
Брагин О. В. 45656
Браздкюнас П. П. 45794
Бредов М. М. 45760
Бреховских С. М. 47557
Брицын С. И. 45564
Бродовская Е. К. 48468
Бродский А. М. 45981
Броновицкая З. Г. 45546
Броуде В. Л. 45656
Броун Ж. Л. 46057, 46061
Брукер А. Б. 46854, 46855
Брун М. И. 46703
Бугров В. П. 46215
Бугрова В. И. 48507
Будников П. П. 47518
Будько И. А. 45738
Будяк Н. Ф. 48019
Булгадаев А. В. 49187
Булейшвили Д. А. 46314
Буренков Н. А. 48542
Бурксер Е. С. 46184
Бурштейн Р. Х. 46542
Бухалова Г. А. 45939
Бушев В. 47293
Бушманов Б. Н. 46098
Быстров Д. С. 45705

В

Вавилов В. С. 45774
Ваграмян А. Т. 47433
Вада 46766—46770
Вада 47109
Вада 47259
Вайбель С. 46487
Вайнштейн Л. А. 45600
Вайсберг С. Э. 45844
Вакабаяси 47681
Вакамацу 49091
Ваки 46793
Вакэсима 46511
Валуйко Г. Г. 48424
Ванаг Г. Я. 46666, 46703, 46731, 46791
Вангенгейм С. Д. 45833
Ваничкина О. П. 47760
Ван Ци-ле 47799
Ван Чжэнь-ган 46721
Ван Ши-чжун 47761
Вартанян А. Т. 45797
Вартанян С. А. 46651
Варшавский Я. М. 45844, 45997
Ватанабэ 46343
Ватанабэ 47410
Ватанабэ 48451
Ватанабэ 48819
Ватанабэ Х. 47829 П
Вдовенко В. М. 45535
Веденеев А. В. 45997
Ведринский А. И. 46373
Ведула Ю. С. 45883
Великанова Н. С. 46235
Величко Ю. А. 47441
Венкатараман К. 47737 К
Венцель И. 47420
Веркин Б. И. 45811
Вертешев М. С. 47039
Ветрова А. В. 47035
Взенкова Г. Я. 46863
Вимба С. Г. 45730
Виннник М. И. 49211
Виноградов В. П. 46635
Виноградов Г. В. 49176
Виноградов Г. Ф. 45765
Вирозуб И. В. 48004
Виткина М. А. 46370
Виценко И. С. 48304
Вишневский К. П. 47013
Вищакас Ю. К. 45794
Власенко В. С. 48260
Власов Н. А. 45596
Влодавец И. Н. 48569
Вознесенская Е. В. 48077
Вознесенский С. А. 46146
Волкова В. П. 49074
Волкова Н. Е. 48248
Володина М. А. 46772
Володуцкая З. М. 48240
Волохина А. В. 49224
Волошин А. И. 48004
Волштейн Л. М. 46235
Вольпин М. Е. 46591
Вольский А. Н. 45919
Вольфензон И. М. 48434
Воробьев В. Д. 46733
Воробьев Г. Г. 46263
Воробьева Г. Я. 48271
Воронин Н. Н. 47394, 47402
Воронков М. Г. 46826, 46831, 46833
Ворсина М. А. 46422
Вэн Юань-кай 46655

Г
Габитова Р. Ф. 47267
Габрильян А. М. 46335
Гаврилюк В. М. 45883
Гаврюхин В. М. 48106
Галич П. Н. 48095
Гана С. Н. 47324, 47325
Гарифьянов Н. С. 45681
Гелбахиани П. Г. 47774
Гельман А. Д. 46198, 46236
Гельц В. Э. 48702
Герасименко Л. Н. 46090
Герасимов П. И. 47749
Гиляровская 48007
Гинзбург А. И. 46258
Гинзбург И. В. 46281
Гинцберг С. А. 46469
Гиппиус А. А. 45774
Глебова Т. В. 47565
Гликман С. А. 46173
Глуз Д. С. 48618
Глушенкова Е. В. 48020
Глушкова В. П. 46825
Гогоберидзе Н. И. 48486
Гоголин А. 47299
Година Н. А. 45938
Голова О. П. 49239
Голуб А. М. 46216
Голуб С. И. 46055
Гольденберг А. Б. 46057
Гольман Н. Ф. 48474
Гончаренко Г. К. 47813
Гопиенко В. Г. 47455, 47456
Горбачев Д. Е. 47608
Горбачев С. В. 46140
Горелик Б. М. 48899
Горенбейн Е. Я. 46219
Горный Г. Я. 46184
Горных Ф. Ф. 48017
Горовой Г. П. 47986
Городинский Г. М. 45849
Городиська О. А. 46213
Горощенко Я. Г. 45951
Горшков М. М. 45774
Горштейн Г. И. 45921
Горюнова Н. А. 45917
Горяев М. И. 46888
Горяйнов К. Э. 47648
Горячева Н. С. 46488
Горячих Е. Ф. 48269
Гото 45889
Гото 47188
Гото 48810
Гражданкина Н. С. 47629, 47632
Гребежа Е. К. 48262
Греков А. П. 46589
Грен Э. Я. 46791
Гречишкина З. А. 47644
Грешенович З. 45546
Григоровский А. М. 46730
Григорьева Г. Д. 48899
Григорян Г. О. 47317
Григорян М. Г. 46747
Гриво В. А. 46221
Грилихес С. Я. 47420
Гринберг А. А. 45532
Гринберг И. В. 48057
Гринев А. Н. 46734
Гринюк М. А. 47781
Громаков С. Д. 45922, 45923
Громаковский П. И. 47781
Громов В. С. 48993—48995
Грудцина А. И. 46330
Грядунова Г. П. 47790
Грязнов В. М. 46024
Гуань Дэ-шу 48090
Гугнин Ю. А. 48986
Гудков С. Ф. 47675
Гудриниеце Э. Ю. 46666, 46706, 46731, 46736
Гуль В. Е. 49190
Гуляев С. П. 48391
Гуляницкий В. А. 49038, 49039
Гуманский Г. А. 46432
Гурвич Г. Б. 47351
Гуревич Б. Е. 48010
Гуревич М. А. 45937
Гурецкий И. Я. 49229
Гуринович Г. П. 45640
Гуркина Т. В. 46259
Гурович Я. Е. 48265
Гурьев С. Д. 46419
Гусева М. И. 45862
Гусейнов Л. 47268
Гусейнов М. М. 47268
Гутина С. Л. 48264

Д
Давыдова В. П. 46833
Данилова В. Н. 46219
Данилова Е. Н. 46379
Датунашвили Е. Н. 48429
Дегтярева Э. В. 47497
Дейч А. Я. 45956
Делимарский Ю. К. 46117
Демидов К. К. 46053
Демуров М. Г. 48622 К
Денисов А. А. 45569
Дертев Н. К. 47552, 47565
Дерягин Б. В. 46572 К
Джавахишвили Н. Г. 47527
Дзагнидзе К. Я. 46630
Дзинбо 48827
Дзифуку 48001
Дзялошинский И. Е. 45817
Диванян Н. М. 46745
Дикий Б. Ф. 48537
Диланян З. 48571
Диогенов Г. Г. 45940
Добровольская Н. С. 48900
Добровольский С. В. 46713
Добротин Р. Б. 45541, 45542
Догадина Е. Г. 46837
Додзэн 46800
Долгов Б. Н. 46826, 46831, 46833, 46838
Долгоплоск Б. А. 49212
Долкарт Ф. З. 47532
Дольберг Е. Б. 47759
Домбровский Н. М. 45916
Домбург Г. Э. 48237, 48238
Доценко Л. В. 47575
Дробашева Т. И. 46323
Дроздов В. Н. 46856
Дронов И. 48553
Дубенко Р. Г. 46583
Дубур Г. Я. 46791
Дугачева Г. М. 45881
Дуров С. А. 46322
Дыханов Н. Н. 46730
Дьяченко П. 48572
Дядичев Н. Р. 48502

Е
Егоров Ю. П. 46832, 46863
Егорова Г. М. 48055
Ежик И. И. 46351
Еникеева Н. Г. 48491
Еремеев В. П. 46271
Ермакова П. М. 48296
Ермилов П. И. 46148
Ермоленко Г. М. 46374
Ермоленко И. Н. 45640
Ермоленко Н. Ф. 46154
Ерусалимский Б. Л. 49212
Есин О. А. 46108, 47454
Ефимов А. И. 46245 Д
Ефимов М. Г. 47023
Е Фу-хань 47525
Єпатко Ю. М. 45766

Ж
Жарнавский А. М. 46221
Жаровский Ф. Г. 46365
Жданов С. И. 46116
Жданович Е. С. 46938
Желязков Л. 46809
Жигиржи Л. Г. 48981
Житков А. В. 48969
Жмурова И. Н. 47734
Журавлев Н. Н. 48475, 48479
Жуховицкий А. А. 45927

З
Завельгейльский Л. М. 48907
Заглодин Л. С. 48011
Зайц К. А. 47755
Зайцев Б. М. 48271
Закурдаева Н. П. 47947
Залашкова Н. Е. 46283
Залесская С. В. 46392
Залецкий В. Н. 48539
Занина А. С. 46679
Захаваева Н. Н. 46572 К
Захаркин Л. И. 46824
Захаров Е. П. 46681
Зверева М. А. 47866
Звягинцева Е. Н. 45997
Зеленская М. Г. 49225
Зелизный А. М. 46028
Зельвенский Я. Д. 48021
Зеньковская С. И. 47997
Зерин В. Г. 47570
Зильберман Е. Н. 47680
Знаменский Г. М. 48375 К
Знаменский Е. Б. 46261
Зотов В. А. 47075
Зотова С. В. 45656
Зубарев Д. Н. 45911
Зуев Д. 48587
Зульфугарлы Ю. И. 47351
Зыков В. И. 46116
Зыкова Г. И. 45978

И
Ивакура 49227
Иванов А. И. 47455, 47456
Иванов В. Ф. 48258
Иванов М. В. 46324
Иванов Н. П. 48005
Иванова Ж. М. 47734
Ивановский Л. Е. 46110
Иванютин М. И. 46363
Иватаки 47259
Иващенко Б. П. 48537
Ивин С. З. 46643, 46658
Ида 47259
Идзуми М. 47826 П
Иевиньш А. Ф. 45730
Израилевич Е. А. 45997
Иида 48848
Иида С. 48442 П
Иидзима 48896
Икусима 46786
Икэби 47627
Икэда 45843
Икэда 46710
Икэда 46384, 46396
Ильина В. А. 45718
Ильина Д. Е. 47677
Иман 48006
Имамура 47259
Имамура 48006
Имото 46001
Имото 46766—46770, 46777
Имото 47551
Имото М. 49218
Инджикян М. Г. 46590
Иноуэ 46777
Иноуэ 47681
Иноуэ 49213, 49214
Инукаи 46860
Иордан Е. Ф. 47318
Иоффе В. П. 46419
Иоффе Э. М. 45942
Исагулянц В. И. 46636
Исаев И. 47786
Исибаси М. 46355
Исигуро 46786
Исида 49068
Исида М. 48228 П
Исидзука 47327
Исии 46811
Исии Й. 48625
Исикава 48371
Исикава Н. 47821 П, 47822 П, 47825 П
Исино 47559
Исихара С. 47181 П
Исмаил-Заде И. М. 47268
Исосаки 47948
Истомина М. М. 48506
Исупов В. А. 45807
Исэки М. 48677 П
Итагути К. 48442 П
Итамото М. 48442
Итикава 46818
Итимура Н. 48636 П
Ито 47070
Ито 48001
Ито 48235
Ито 49177
Ито К. 48040 П
Ито М. 48676 П
Ито Т. 47835 П
Иути 48934

Й
Йанахзаде А. Х. 47359
Йокон 47768
Йонэсава Й. 48959 П
Йосида 45788
Йосида 46041
Йосида 46808
Йосида 47259
Йосида 48924
Йосидзава С. 47466 П, 47468 П
Йосии 47615
Йосикава 45853
Йосимура 46346
Йосимура М. 47580 П
Йосино 46347
Йосиока 48933

J
Јанковић С. Б. 46373
Јовановић М. С. 46373

К
Кабаиванов Вл. 46634
Кабанов Б. Н. 46102
Кавадзима 48669 П
Каваками 46567
Каваками 48337
Кавамура 46339
Каваниси К. 48644 П
Кавахара 46800
Кавахара 46818
Кадзама 46041
Кадзино 48966
Казаков А. В. 46293
Казмина В. В. 48006
Кайнарский И. С. 47497
Какуда Н. 48636 П
Калабалина К. М. 46117
Калашников С. Г. 45759
Калиненко Р. А. 45981
Калинин П. В. 46282
Калинин С. П. 45596
Калнинь А. 48263
Калниньш А. И. 48245
Кальнина В. 48263
Кальнина В. К. 48262
Камай Г. 46845, 46852
Камао 47610
Камбара С. 48957 П
Камбаяси Й. 47359 П
Каменев А. Г. 48429
Каменичный М. С. 47523
Каменский И. В. 48712
Камзолкин В. В. 48317
Камышный А. А. 48240
Канаи 46811
Канаи 48608
Канаки С. 48663 П
Канаяма Н. 47364 П
Кансаки Т. 47467 П
Кан Хак Мин 48925

Климова О. М. 49233
Клочков В. П. 45646
Клюев В. Н. 46723, 46724
Кнауф В. И. 46318
Кнолль П. 46587
Кобата 48608
Кобата С. 48228 П
Кобаяси 46558
Кобаяси 47259
Кобаяси 48749
Кобаяси С. 46344
Кобаяси Х. 47463 П
Кобаяси Х. 47469 П
Кобозев Н. И. 45978
Ковалев И. А. 46351
Ковалевский С. Е. 47075
Коваленко А. Н. 48685
Коваленко П. Н. 46150
Ковтун К. 47521
Коган В. Б. 45926
Кодзава 46112
Кодзава 46181
Кодзима 48845
Кодэра 47159
Козаренко Т. Д. 49219
Козин Н. И. 48606
Козлов А. И. 48259
Козлова Л. И. 48463
Козлова М. Н. 46205
Козьмина Н. П. 48467
Коидзуми 47163
Колесников Г. С. 49228
Коломиец Б. Т. 45917
Колоско С. И. 48248
Колотова Л. И. 48270
Колушева А. 47810
Комаров А. Ф. 48390
Комаров Ф. П. 49000
Комаровский А. А. 47039
Комаровский В. Н. 48244
Комацу 45619
Комацу 46800
Комори 47768
Кондакова Н. В. 46866
Кондо 46442
Кондо 48236
Кондо Г. Ф. 48413, 48429
Кониси 49091
Кониси 49091
Конкин А. А. 48930
Конобеев Б. И. 47033
Коновалюк П. Н. 48500
Конторович Л. М. 46409
Копанев А. И. 47266
Копылев Б. А. 47340
Копылова А. И. 47267
Корнилов Б. П. 46029
Корнилов Ю. Г. 48087
Королев А. Я. 48832
Коротков В. С. 48992
Коротков И. Л. 48290
Корчагина Е. П. 46173
Костюков А. А. 46088
Косыгин М. К. 46252
Котельников Б. П. 47450
Котляревский И. Л. 46679
Кочергин П. М. 46707
Кочетков Н. К. 46677
Кочешков К. А. 48825
Кочнев Ю. И. 47634
Кояма М. 46355
Кояма Т. 48673 П
Кравченко И. В. 47598
Красавченко М. И. 48063
Красиков Б. С. 46094
Красильникова Г. К. 46632
Красноярский В. В. 47162
Краулина Э. К. 45607
Крафт М. Я. 49242
Крейцберг З. Н. 48268
Кренцель Б. А. 47677
Крешков А. П. 49229, 49230
Кристалинская М. Г. 49233
Крицкая В. К. 45718
Кричевский И. Р. 45910
Кроль О. Ф. 46259
Крупцов Б. К. 46635
Крутецкая Г. П. 49190
Крылова Н. И. 45949
Крылова Р. Г. 49239
Крянский О. Б. 46153
Кубо 46185
Кубота 47952
Кубота Х. 47826 П
Кубрин В. М. 48518
Кувата 45889
Кувахара 49168
Кугита 46801
Кудо Х. 47467 П
Кудри Ф. 48565
Кудряшев Л. И. 47013
Кудряшов И. В. 46140
Кузнецов А. М. 46239, 47611
Кузнецов Г. Ф. 47531
Кузнецова Т. И. 47336
Кузьмин С. Т. 48072
Кузьмина З. Д. 49000
Кузьмина Л. А. 47532
Кулибеков М. 46644
Кулик Ю. А. 48304
Кульневич В. Г. 48421
Кумата М. 46827
Кундзич Г. А. 49038
Курамицу 47561
Курамоти 48524
Курамшин Ю. Н. 48472
Курахаси С. 48917 П
Курашвили С. Г. 45571
Курган Д. К. 46666
Курдгелашвили М. В. 48420
Курдюмов Г. В. 45718
Курицкий А. Л. 49033
Курманкаева З. Н. 46330
Курова И. А. 45759
Курода 47460
Куроки 49091
Курочкина И. С. 46158
Куроянаги С. 47827 П
Курсанов Д. Н. 46591
Кусима 45819, 47348
Кутателадзе И. Г. 47779, 47783
Кутателадзе К. С. 47527
Кухтин В. А. 46845
Куцева Л. Н. 46142
Кучер Т. И. 45750

Л

Лабенский А. С. 47766
Лавровская Г. К. 45627
Лавровский К. П. 45981
Лайнер В. И. 47441
Ландау А. И. 45920
Лапин Н. Н. 46468
Лапкин И. Ю. 46315
Лапшина А. 48564
Ларин Л. А. 46542
Ларионов А. С. 45565
Ластовцев А. М. 47004
Латаш М. М. 47531
Латфуллина 48387
Лацис Г. М. 48374 К
Лашко Н. Ф. 46205
Лебедев В. П. 45978
Лебедева И. В. 46949
Левашов В. И. 45559
Левин А. И. 48305
Левина С. А. 46154
Левченко Г. Т. 46409
Лединег М. А. 47752
Лезник А. 48563
Лейбуш А. Г. 46029
Леонтьева Е. Ф. 47630
Лепешков И. Н. 45953
Лепинь Л. 46241
Либерман А. Л. 45656
Ли Бо 49089
Лиелбриедис И. Э. 46736
Линденберг Б. Я. 47591
Линшиц Л. Р. 45910
Линь Дэ-хоу 49220
Липин А. И. 47446
Лисицина К. В. 47351
Ли Сын Ги 48925
Литвиненко Л. М. 46589
Лихтеров В. Р. 46712
Ли Хуан 46385
Ли Цзунхуань 46385
Ли Чжи фэнь 48122 Д
Ли Ши-вэй 49220
Ли Юй-вэй 49220
Лобанов А. М. 49191
Лобачев П. В. 47096
Лобода Н. И. 48503
Лодзик С. А. 48317
Ложкин Л. Н. 46090
Ложкина М. Г. 45997
Локшин М. А. 47325
Лосев Б. И. 48685
Лосев В. В. 46096
Лукьянова Н. Л. 48264
Луценко И. В. 46821
Луцкий А. Е. 45925
Лучкин И. И. 48606
Лысакова Л. В. 47575
Лысенко Ф. У. 46783
Львова В. Н. 47195
Лээтс К. В. 47921
Лян Шу-цюань 46418
Ляпунов А. Н. 45914
Ляхович В. В. 46251

М

Магакян А. Т. 48574
Мазурин О. В. 47567
Майоров И. А. 47750
Майофис Л. С. 47755
Майргойз Е. М. 47267
Макаров Л. Л. 45948
Маки 46860
Макин С. М. 46635
Макото С. 48917 П
Максимова И. С. 46636
Малинина Л. А. 47654 Д
Малкин В. И. 46089
Малов Г. А. 47196
Малова Т. Н. 48832
Мальский А. Н. 48529
Малюсов В. А. 47033
Мамбетов А. А. 46243
Мамедалиев Г. М. 46678, 48082
Манвелян М. 46272
Манин В. Н. 49176
Мантюк Г. С. 48464
Марей А. Н. 47255
Маркарян Э. А. 46747
Маркович Я. Л. 45537
Мартаков А. А. 48433
Мартынов В. М. 48121
Маруяма 46354
Марченко А. 49146
Марченко П. Ф. 48243
Маршалкин Г. А. 48620 К
Марьинский А. 48567
Масико 45701
Маслихова Г. Д. 48465
Массин Б. М. 47756
Масуда К. 47489 П
Масэ 47496
Матвеев М. А. 45918
Матвеева А. Д. 46836
Маторина Н. Н. 46236
Матузов Н. И. 48452
Матулис Ю. Ю. 47434
Матусяк Н. И. 48003
Мауритс И. И. 47456
Махлис Г. Л. 48510
Мацуа 46799
Мацуда 45889
Мацуда 47681
Мацудзаки 48923
Мацуи Н. 48648 П
Мацумото 48024
Мацунами Н. 48960 П
Мацуура К. 48632 П
Мачтин Д. 48573
Мзареулишвили М. В. 46325
Медведева Р. Г. 49145
Мелькановицкая С. Г. 46869 Д
Мельников Ю. И. 47035
Менковский М. А. 46082, 48685
Мефодьева М. П. 46198
Мещерова Ш. Х. 46330
Мидзогути 45572
Мидзугаки Т. 48669 П
Мидори 47627
Микава 48980
Микайла М. 47649
Микан Х. 48629 П
Мики Т. 47821 П—47825П
Милев М. 47786
Милованов А. Ф. 47531
Милославский Н. М. 47642
Миндалев Л. А. 45566

Минков Е. 47786
Минь Сы-гуй 49198
Митани 46799
Митяев А. М. 46084 Д
Миура Ф. 48440 П
Михайлов А. А. 47437
Михайлов Г. П. 49191
Михайлов И. Г. 46068, 46519
Михайлов М. 46634, 49101
Михайлова А. А. 46061
Михайлова Е. А. 48116
Михелев А. А. 48487
Мицкус М. А. 47434
Мишина В. Г. 46772
Мишустин И. У. 48714
Миядзава 47493
Миякава 48312
Миякава Х. 48627 П
Миякэ 47252
Миямото 48934
Мията 46368
Мнджоян А. Л. 46744—46747
Модель М. С. 46207
Модестова В. Н. 47421
Мозжухин Е. И. 46017
Мойсак И. Е. 46717
Молоснова В. П. 46697
Момонои 46835
Моргарт Р. М. 46099
Мори 46808
Мори Х. 45840
Морисава 46818
Морита 46786
Мородзуми 47171
Морозов Г. Г. 47089
Морозова Ю. Г. 49018
Мосевич А. Н. 46073
Москвин А. И. 46236
Мотидзуки 47610
Мотояма 46766—46770
Мочалин В. Б. 46635
Мочалов А. 47588
Муджири К. С. 47779, 47780, 47782
Мукайбо 48107
Мунаката Х. 47358 П
Мур М. Г. 48455
Мурагоси К. 47472 П
Мурамацу 47123
Мурасава 48833
Мурата 46367
Мурата 48940
Муращев В. 47292
Мурин А. Н. 45535, 45849
Муродзуми М. 47469 П
Мушкало Л. К. 46807
Мчедлов-Петросян О. П. 47518
Мыськов В. А. 48471

Н

Набиев М. Н. 45949
Нагаи 47346
Нагаи Й. 47664 П
Нагаи Ю. 48675 П
Нагакура 45645
Нагано 47186
Нагао 49204—49206
Нагао Х. 48953 П, 48958 П
Нагаока 46799
Нагасаку Н. 47846 П
Нагасима 46558
Нагиев М. Ф. 46988
Нагура 45626
Назаренко И. И. 46395
Назаренко П. Г. 48017
Назаров И. Н. 45698, 46635
Назарова Д. В. 46635
Назарова З. Н. 46750
Назарова И. И. 46635
Найто 45665
Найто 48931
Найто Т. 47833 П
Накадзава 48309
Накадзаки М. 46740
Накадзима 47038
Накамацу 48610
Накамура 47948
Накамура 49194
Накамура Й. 47372 П
Накамура К. 48634 П
Наканиси 46169
Наката К. 47724 П
Накаяма 48707
Накаяма 48818
Наков Л. 49078
Намики 46339
Напханенко З. С. 48983
Нарусэ К. 48647 П, 48672 П
Нарышкина Т. И. 48088
Наумова А. Т. 48467
Небылова Е. М. 48316
Невская Ю. 46225
Нейланд О. 46706
Неклесова И. Д. 47855
Некрасов Л. И. 45893
Непорент Б. С. 45646
Несмеянов А. Н. 46587, 46856
Несмеянов Ан. Н. 46866
Несмеянова К. А. 46469
Нестеровская Е. А. 46054, 46056, 46057
Нефедов О. М. 46733
Ниими 47186
Ниимура 46199
Ни Инь-хао 46450
Никитин Е. Е. 45982
Никитин Н. И. 48234, 49004
Никитин Ю. П. 46127, 46128
Никитина О. А. 49074
Николаев Б. А. 48482
Николаева И. И. 47275
Николенко Л. Н. 46714
Никонова Е. И. 45604, 45605
Нилов В. И. 48429
Ниньо Н. 47810
Ниси 46196
Нисимура 46766—46770
Нисимура Х. 45840
Нисимура Х. 47844 П
Нитченко В. 47592
Нифонтова М. В. 47260
Новаков Е. И. 47593
Новик И. Б. 45539
Новиков С. С. 48088
Новоселова А. В. 45950
Ногайдели А. И. 46630
Ногами К. 48049 П
Ногути 48312
Ногути 48320
Ногути 48932
Нода 47123
Нода 47500
Нодзаки 47951
Ноздрин Н. 48549
Номидзу 48312
Номура 48006
Нонинска Л. А. 46166 Д
Нордвик Л. В. 46088
Носкова Г. Л. 48453

О

Оба 4595
Оболенцев Р. Д. 46147
Оборин В. И. 47388
Оборина М. Г. 46239
Обухова Е. М. 45925, 45964 Д
Обуцука Й. 47382 П
Ова 47037
Ова 47409
Овада 48320
Оваси 48934
Овчинников А. М. 46287
Огава 48838
Оганов М. Н. 45606
Огасира 47952
Огихара 48940
Ода Р. 47732
Одзава 46799
Одзаки 46428
Одинцов П. Н. 48263, 48268, 48987, 48988, 48993—48995
Озол Я. К. 45730
Оикава Й. 47489 П
Ока 46818
Окабэ 47342
Окавара 46001
Окавара 49223
Окада 46196
Окада 47150
Окада Т. 47466 П, 47468 П
Окадзима 45853
Окамото 47171
Окамура 49199
Окамура С. 49162
Оканиси 46909
Окано С. 47672 П, 47673 П
Окицу 48743
Окунева Н. М. 45760
Окура 47188
Омия Т. 47489 П
Оно 47616
Оно Х. 48443 П
Ордян М. Б. 46868 Д
Орлов А. Н. 47553, 47560
Орлов Н. А. 46215
Орлов Н. Ф. 46834, 46838
Орлова Е. И. 45858
Орловская Н. А. 46055
Ормонт Б. Ф. 45937
Осима 47038
Осимо Н. 47826 П
Осипов О. А. 45695
Осокина Д. Н. 46179
Островский А. И. 48472
Островский Я. Г. 48465, 48488
Остромысленская Н. И. 48499
Осуги 46980
Осэ 46766—46770
Ота 47304
Отани 46010
Отани 47112
Отапи 47125
Отсман Р. Э. 48012
Охара Г. 47357 П
Охаси 47951
Охлобыстин О. Ю. 46824
Охотин М. В. 47554
Охременко Н. С. 48422
Оцубо 47147
Оцука 45626
Оути 49213, 49214
Оуэ 46346
Ояма 45958
Ояма К. 47364 П

П

Павлов Ф. Н. 47318
Павлова К. Л. 47336
Павлушкин Н. М. 47577 К
Палатник Л. С. 4592
Палеес Р. А. 48511
Памфилов А. В. 46099
Панасюк Г. П. 45900
Паневин В. С. 47746
Панова В. П. 45779
Пап А. М. 46297
Папава Р. 46630
Парамонов Ф. Ф. 48433
Парамонова В. И. 46073
Парпиев Н. А. 45832
Парфенова А. И. 47769
Пахомов А. М. 49239
Пахомова О. С. 45656
Пац Р. Г. 46430
Певзнер З. И. 47978
Пелих Ю. В. 47593
Пелькис П. С. 46583
Перевезенцев И. Г. 47316
Перелыгина А. И. 49026
Пересаденко И. Н. 48005
Перльштейн В. А. 45779
Перфилов Н. А. 45535
Петржак К. А. 45535
Петри В. Н. 48255
Петрикова М. Н. 46345
Петров А. Д. 46681, 46733, 46832, 46836
Петров В. А. 47979
Петров В. П. 46290
Петров Г. С. 48744, 49216
Петрова О. А. 47436
Петровская Л. В. 46082
Петровский Ю. В. 45909, 47665
Петропавловский Г. А. 49004
Петухов Б. В. 48930
Печуро 48007
Пивоваров В. М. 45650
Пивоваров Л. Х. 46017
Писаренко В. Ф. 45820
Пиульская В. И. 48304
Пламеневская Н. Л. 46276
Плетнер Ю. В. 45563
Плискин Л. Г. 47068
Плотникова В. И. 46293
Плюснин В. Г. 47318
Погосов Ю. Л. 48261
Погосян Г. М. 49228
Подгорецкий Е. К. 47947
Позднякова А. А. 46429
Позигун Е. А. 46053
Позин М. Е. 47340
Покровский В. Н. 45849
Поландова Р. А. 48479
Полевая Н. И. 46269
Полозов В. Ф. 49217
Полотнюк В. Я. 46713
Полстяной В. И. 48304
Полторак О. М. 45900
Поляк М. А. 48895
Поляков Е. С. 48470
Пономарев А. И. 47683
Пономаренко В. А. 46836, 46863
Попель С. И. 46127
Попов А. 48559
Попова К. 47670
Поповский И. Е. 47442
Порошин К. Т. 46965, 49219
Португальцев И. Г. 47030
Посик Л. Н. 47082
Поспехов Д. А. 46592
Поташников М. М. 47994
Потиевская С. А. 48702
Преображенский А. А. 48413, 48429
Преображенский Н. А. 46938
Преснов В. А. 45755
Присс Л. С. 49189
Пришивалко А. П. 45773
Прозоровский А. С. 47790
Прокофьев В. К. 45604, 45605
Прокофьев М. А. 46900
Прокофьева В. С. 48440
Просвиркина В. Ф. 49216
Проскурнина Н. Ф. 46930
Прохоров А. И. 48499
Прянишникова М. А. 45656
Пудовик А. Н. 46844
Пустильникова С. Д. 48063
Пучков Н. Г. 48106
Пучкова Л. И. 48481
Пушкарев В. В. 48146

Р

Рабинович В. Ф. 46401
Рабинович М. С. 47760
Рагимов З. А. 47864
Радкевич Е. А. 46341

Разумов А. И. 46843, 47855
Разумов Н. В. 46317
Райцын Э. А. 48469
Рапапорт Л. И. 47815
Ратнер А. П. 45948
Рахманкулова Р. Г. 48490, 48492
Рахматуллин Ф. А. 47590
Рашба Э. И. 45793
Резницкий Л. А. 45893
Резухина Т. Н. 45881
Рейфер М. С. 48017
Ремпель С. И. 46111
Реутов О. А. 46587
Решетникова Л. П. 45950
Ровинский А. Е. 47665
Рогинский С. З. 46023
Роговин З. А. 48261
Розенбергер Н. А. 48983, 48990
Розенкноп З. П. 45886
Розман И. М. 45785
Ройтер И. М. 48473
Романенко В. И. 48246
Романец А. С. 47072, 47337
Романов Л. М. 49212
Романова В. И. 48832
Ростовский Е. Н. 49207
Руб М. Г. 46285
Рубашко З. Я. 45538
Рубецкая Т. В. 47596
Рубин Б. И. 47458
Рудаков Г. А. 48249
Руденко-Грицюк О. А. 48487
Руманова И. М. 45735
Рупайс Е. А. 48245
Русецкий Л. О. 47753
Русин Н. М. 46404
Русинов Л. И. 45535
Рухин Л. Б. 46342 К
Рыбаков Б. В. 45596
Рыбакова В. М. 49118 К
Рыбакова Ю. С. 48517
Рыбкина Е. 48430
Рыбников В. А. 47499
Рыбьев И. А. 47639
Рыдник В. Л. 47332
Рютов Д. Г. 48588
Рябиков О. Г. 46338

С

Савада 47125
Савадзима 47348
Савап 47563
Савина Л. И. 46068
Савинский И. С. 48882
Садыков А. С. 46929
Садых-заде С. И. 46832
Сазонова В. А. 46856
Сазонова Р. Н. 46888
Сайдзё 46331
Сайто 46762
Сайто 49194
Сакаи 47342
Сакаи М. 47362 П
Сакасиро С. 48958 П
Сакато 47375
Сакияма 49223
Саксин В. Ф. 46215
Сакурада 49184, 49201
Сакураи 48451
Сакураи 48816, 48818
Сакусабэ Т. 48190 П
Самсонова И. Н. 46684
Санада 47493
Санин П. И. 48109
Сано К. 47833 П
Саранча Е. Т. 46435
Сарута 47270
Сасаи 47950
Сасаки 46112
Сасаки 47524
Сато 46766—46770, 48980
Сато 47327
Сатода 46808
Сатпаев К. И. 46249
Сахаров Б. 47592
Севастьянова З. В. 48981
Севченко А. Н. 45640
Се Гуан-хуа 46418
Седов Н. В. 45886
Селіванов Є. Д. 46005
Семенов Е. И. 46260
Семенов И. Н. 47556
Семенов С. С. 48010
Семенцова А. К. 45941
Семин В. М. 47440
Сендерихина Д. П. 47264
Сентюрин Г. Г. 47577 К
Сергеев А. Н. 46073
Сергеев В. А. 49243 Д
Сергеев П. В. 46103
Сергеев П. Г. 46688
Сергеева В. Н. 48237, 48238
Сергиевская Е. М. 45919
Сергиенко С. Р. 48063, 48095
Серебренников С. С. 47531
Серебряков М. З. 48017
Се Хун-кунь 46383
Сибасаки Х. 48040 П
Сибата К. 48045 П
Сибутани 48813
Сигита Н. 48676 П
Сигэно 47163
Сида С. 45970
Сидельковская Ф. П. 49225
Сидоров А. Н. 45708 Д
Сидоров В. А. 45596
Сидоров И. П. 47042
Синна Н. 46827
Силаев А. Б. 46866
Сима 47026
Симада 48309
Симадзу А. 48635 П
Симанов Ю. П. 45881
Симаока 46909
Симидзу 48547
Симодайра 47125
Симоидзака 45958
Синельников А. С. 48011
Синрики 46185
Синушас А. 47649
Сираи 46107
Сирониси 48451
Сирота М. 47463 П
Сироцука 47026, 47036
Сисидо 49177
Ситникова Л. В. 47769
Скобец Е. М. 46421
Скороходов И. И. 45893
Скрамтаев Б. Г. 47618
Скурат В. Е. 45627
Скуратов С. М. 49224
Славянов В. 48559
Сладков А. М. 46688
Слюсарев А. Т. 46468
Смирнов Б. А. 48890
Смирнов В. С. 48463
Смирнов М. В. 46110
Смирнов Н. А. 48489
Смоленский Г. А. 45807
Снегова А. Д. 46836
Соболев Н. Н. 45603
Соболевский Ч. 48263, 48268
Собуэ 48943
Сода 47163
Соколенко Н. Я. 47860
Соколов Б. А. 46836
Соколов Д. В. 45698
Соколов Н. Д. 46066
Соколова Л. А. 46290
Соколова Н. И. 46969
Соколовская Ф. М. 48899
Соколовский А. А. 47336
Соловьев А. В. 46317
Соловьев К. Н. 45640
Соловьев С. 47293
Соловьева И. Г. 46409
Соловьева М. С. 47813
Солодушенков С. Н. 46723, 46724
Сонгина О. А. 46348
Сонэ 49184
Соснина А. И. 46239, 47611
Спиридонов В. П. 45628
Спиридонова О. С. 46426
Спицын В. И. 46237
Спрысков А. А. 46723, 46724, 46727, 46728
Стадников Г. Л. 46312
Станилов Н. 48683
Станкевич Э. И. 46791
Старик И. Е. 45535, 46145, 46269
Старик Ф. Е. 46145
Старков С. П. 46727
Стасенко А. И. 46991
Степаненко М. А. 48003
Степанян А. М. 47268
Степухович А. Д. 45982
Стерлин Б. П. 46315
Стефанова М. 47281
Стильбанс Л. С. 45802
Сторонкин А. В. 45541
Страхов Б. В. 45978
Стрепихеев А. А. 49224
Стриганов А. Р. 45606
Стром Д. А. 46028
Струков И. Т. 46916
Ступак М. А. 47394
Ступаков Г. И. 47631, 47632, 47643
Субботина А. И. 46073
Сува Ю. 47328 П
Сугава 46981
Сугано 48846
Сугахара Х. 47181 П
Сугимото 46801
Сугино 46107
Сугино 47681
Сугиура Р. 47546 П
Суда 46181
Суда 48236
Судзукава 47636
Судзуки 46121
Судзуки 46835
Судзуки 48460
Судзуки 49003
Судзуки М. 47321 П
Сукневич И. Ф. 47755
Сулайманкулов К. 45965
Султанов Б. Ю. 47268
Сумароков В. П. 48240
Сумарокова Т. 46225
Сумики Ю. 48625
Суминоэ К. 48441 П
Сун Юй-жуй 48090
Сурманян С. А. 46590
Сухобрусов П.Н. 48304
Суэканэ 47259
Сыноров В. Ф. 45805
Сыркин Я. К. 45698
Сыроежкин И. Т. 45567
Сысоева В. В. 46094
Сытина Е. Н. 49242
Сычева Т. П. 46949
Сэкинэ Х. 47547 П
Сэко К. 47546 П
Сэтояма И. 48040 П
Сюдзуй М. 48442 П
Сюй Вэнь-цзюнь 48090
Сюй Дэ-лу 46509

Т

Табути 47341
Тадано 46506
Такадзи 48680
Такаки Т. 48960 П
Таканака 46356
Такахаси 46091
Такахаси 47392
Такахаси 48943
Такасаки 48980
Такахаси 49201
Такахаси 49223
Такахаси Т. 48670 П
Такахаси Х. 47184 П
Таки 46013
Такэда 46909
Такэмото 46368
Такэси 47375
Такэсита 48837
Талаев М. В. 46572 К
Талуц Г. Г. 45581
Тальрозе В. Л. 45627
Тамура 47952
Танабэ К. 47664 П
Танака 45645
Танака 46656
Танака 46762
Танака 46801
Танака 46864
Танака 48828
Танака 48837
Танака 48838
Тананайко М. М. 46213
Тан Ао-цин 49220
Танасиенко Ф. С. 48291
Танигаки Т. 49218
Тании 47460
Тании К. 48383 П
Танцырев Г. Д. 45627
Тань Яо-хуэй 48609
Тао Дуань 47802
Тао Чжи-мин 49092
Тарасова А. А. 47316
Татевосян Г. Т. 46745
Татикава 47969
Тацуо 46558
Тельных П. П. 47446
Темкина Р. З. 48747
Тененбаум И. М. 47082
Теплова Р. К. 48013
Терегулов Г. Н. 47267
Теренин А. Н. 45705
Терентьев А. Г. 48518
Терентьев А. П. 46487, 46734, 46772
Терлецкая Л. С. 46171
Тетере А. 46241
Тетеревятникова И. П. 48475
Тибата И. 47836 П
Тимофеева Е. А. 46628
Титов А. И. 48569
Титов В. Б. 45981
Тихова Е. П. 46308
Тихомирова Е. В. 49005
Тихомирова М. М. 46293
Тищенко Ю. 47521
Тобэ 47873
Тога М. 47822 П 47825 П
Тоёсима С. 47724 П
Тонсава И. 48781 П
Толстой Н. А. 45776
Томашевская Л.Д. 48478
Томашов Н. Д. 47421
Томино К. 47829 П
Томисима Х. 47382 П
Томита 47887
Томота 47948
Топорищев Г. А. 47454
Топчиев А. В. 46678, 47677, 48055, 48082
Тории Х. 47463 П
Торопова В. Ф. 46222
Тотидзава Й. 48440 П
Тоэй 46368
Травин А. И. 46936
Третьяков В. Г. 48889
Третьякова В. Ю. 48992
Трифонова А. Т. 45560
Трощая В. Н. 46308
Трупп Т. Х. 46949
Тубина А. Я. 47262
Тулякова Г. М. 45568
Туровцева З. М. 46357
Ту Ши-чжун 47803
Тэдзима 47969
Тэраи 46818
Тюленева В. В. 46821
Тюрина Г. В. 48490

У

Уколова Т. П. 46207
Уманский Я. С. 46017
Умедзава 48309
Умэда Й. 47489 П
Уно 49199
Уразов Г. Г. 45952

Усатенко Ю. И. 46370
Усачев Д. Н. 47433
Успенский В. А. 48017
Усуи 45958
Утида 49204—49206
Утида М. 48953 П
Утияма Т. 48673 П
Ушаков Н. В. 46059
Ушаков С. Н. 49207
Ушакова Н. И. 46234
У Шу-лань 47799
Уэда 46811
Уэда 46860
Уэда Т. 47835 П
Уэно 47395
Уэно 48302
Уэхара Я. 47382 П

Ф

Файнгольд С. Г. 47997
Файнерман И. Д. 49037
Фальковский В. Б. 47035
Фастовский В. Г. 45909, 47665
Фаустов А. П. 45531
Федоренко Н. П. 48881
Федоров В. С. 46804
Федоров Е. А. 48241
Федоров С. Ф. 46319
Федорова О. Н. 47866
Федосеев В. М. 46866
Федосеев С. Д. 48013
Федотова В. В. 49217
Федотьев Н. П. 47420
Федулова В. П. 47675
Фейгельман Х. Е. 47978
Феофанов Г. Н. 46068
Фесенко Е. П. 46547
Фигуровский Н. А. 45543, 47801
Филимонов В. Н. 45705
Филиппов Б. С. 47986
Филипповский В. В. 46572 К
Финкель М. Я. 48000
Финкельштейн А. В. 47461 Д
Финкельштейн Д. Н. 46464
Фихтенгольц В. С. 46829
Фогельсон Е. И. 46444
Форопонова 47420
Франк-Каменецкий В. А. 45738
Фрейдман В. М. 47373
Фриш С. Э. 45607
Фудзивара 48816
Фудзии 47169
Фудзии 47948
Фудзии 48700
Фудзии 49024
Фудзии Т. 47829 П
Фудзиками К. 48958 П
Фудзики Х. 46568
Фудзимото 47636
Фудзисава 48817
Фудзисава С. 48671 П
Фудзита 46792, 46793
Фукамати 48451
Фукуда 47341
Фукуда 47564
Фукуда К. 48642 П
Фукуда М. 47360 П
Фукуи 47564
Фукумото Ц. 48667 П
Фукути 47745
Фумия 46506
Фурман К. С. 46512
Фурман М. С. 48056
Фурсов В. С. 45606
Фурукава 49215
Фурукава Т. 48630 П
Фуруути С. 47579 П
Фусими Т. 48179 П
Фуэки 47107

Х

Хадзука 47186
Хазанова Н. Е. 45910
Хайруллин В. К. 46841, 46847
Халецкий А. М. 47773
Хамада 47186
Хан 45853
Ханамура 46567
Хан Бён Дюн 46208
Хардин А. П. 46717
Харин А. Н. 46158
Харукава Т. 47821 П—47825 П
Хархаров А. А. 45551
Хасимото М. 48227 П
Хасэгава 48524
Хаттори 48857
Хаякава 48451
Хаяси 45702
Хаяси 47341
Хаяси 49199
Хведелидзе Т. А. 47780
Хёго 48596
Хиго Х. 46579
Хигасиката 48631 П
Хидака 48302
Хино 48610
Хирабаяси 48680
Хирано 46792
Хирано 46819
Хирао 47551
Хираяма 45572
Хираяма С. 48766 П
Хирота 45899
Хиротани С. 48442 П
Хисамацу 47163
Хисатаку М. 47846 П
Хлынов В. В. 46128
Холина Л. С. 48490
Холмогорцева Е. П. 45914
Холодковский Б. Н. 48895
Хомяков К. Г. 45893
Хомякова Р. З. 47567
Хонда 47026, 47036
Хори 48610
Хориути 47259
Хориути 47327
Хориути Ф. 47360 П
Хориэ Д. 48916 П
Хориэ 45626
Хорлин А. Я. 46677
Хосои 48001
Хоу Дэ-бан 47333
Хохлов С. Ф. 46089
Хохряков П. А. 48882
Христич И. К. 45570
Хуа Бао-дин 46538
Хуан Мао-фу 49094
Хуан Мин-лун 46889
Хуан Цин-юнь 49218
Хургин Ю. И. 49219

Ц

Цао Чу-нин 47809
Цветкова М. Е. 48712
Церковников Ю. А. 45911
Цзинь Цзянь-чжун 46509
Цзян Си-куй 46858
Циклис Д. С. 45927
Цудзита 48749
Цуики 47395
Цукамото Т. 48443 П
Цуладзе Е. М. 45573
Цуно М. 47821, 47822 П, 47824 П, 47825 П
Цурии Т. 47836 П
Цутида 46199
Цыганкова А. Д. 47769
Цыпкина М. Н. 48981
Цысковский В. К. 48316
Цянь Бао-гун 49161

Ч

Чалкин К. П. 48059
Чалов Н. В. 48269
Чалов П. И. 47429
Чапидзе Э. Э. 48428
Чепланова И. В. 46848
Чериковская Т. Я. 47784
Черкез М. Б. 47439
Черножуков Н. И. 48072
Чернокальский Б. Д. 46852
Чернышев А. Б. 48013
Черткова В. Ф. 48907
Черченко Г. В. 46316
Черчес Х. А. 48248
Чечеткин А. В. 47016
Чжан Мин нань 48090
Чжан Ши 47736
Чжан Юй-чжун 47799
Чжоу Вэй-шань 46889
Чжоу Цзо-сян 45622
Чжу чжэнь-хэ 49198
Чибисов К. В. 46050, 46061
Чивикова А. Н. 46837
Чирков Н. М. 49211
Чистов Г. А. 48475
Чистова В. С. 48481
Чистяков А. Н. 48002
Чистяков Ф. М. 48453
Чистякова Н. П. 48427
Чормонов Т. Х. 45799, 45806
Чочиева М. М. 48234
Чэн Вэй-лунь 46509
Чэнь Жу-си 48090
Чэнь Жун-ти 45622
Чэнь Жэнь-цзинь 49081
Чэнь Фу-чжоу 49092
Чэнь Яо-цзу 46450

Ш

Шабалина Н. С. 48539
Шабарова З. А. 46969
Шаврыгина О. А. 46635
Шадманов К. М. 46738
Шапер Р. П. 46411
Шаройко Е. А. 48281
Шатенштейн А. И. 45997
Шахтахтинский Т. Н. 46988
Ша Ши-янь 47809
Шварцман Л. А. 46089
Шведов В. К. 48304
Шевелев Ф. А. 47096
Шевченко Т. А. 47590
Шевчук В. У. 46028
Шейдина Т. З. 48907
Шер В. В. 48109
Шерман М. Я. 48004
Шестаева М. М. 48249
Шестакова А. Д. 48056
Шидловская А. Н. 45698
Шиленкова А. В. 48907
Шимулите Э. А. 45794
Шинкарев А. 47588
Шлеина Л. А. 47624
Шлионский Д. 48543
Шлугер М. А. 47438, 47446
Шлыгин А. И. 45530, 46106
Шляпинтох И. Я. 46038
Шмелев Б. А. 46379
Шмидт В. В. 46498
Шмойлова О. С. 48429
Шойхет М. И. 48464
Шорыгина Н. Н. 48270
Шостаковский М. Ф. 46632, 49225
Шпак А. И. 45565
Шпунт С. Я. 45947
Шрейдер А. В. 47435
Штамм Л. К. 47757
Штейнберг Г. В. 46113
Штейнберг Л. А. 47449
Штехер С. М. 49224
Шуйкин Н. И. 46628, 48088
Шульман М. С. 48389
Шулятьев С. А. 45581
Шумейко А. К. 47921
Шурыгин П. М. 47454
Шутилов В. А. 46519

Щ

Щеголева Л. 45562
Щербакова М. Я. 46521
Щербатенко В. В. 48486
Щетинина К. А. 47650
Щетинский В. В. 47091, 47092
Щукина М. Н. 46667, 46949, 47747
Щуковская Л. Л. 46832

Э

Эбисава 48980
Эбихара К. 48638 П
Эгава 47341
Эгути 48896
Эдзаки 48320
Эм Тхе Дён 48007
Эмануэль Н. М. 46038
Эми 46368
Эмуш Н. А. 48242
Энглин Б. А. 48088
Эндо 47112, 47125, 47181 П
Эпштейн В. Г. 48889, 48890, 48895
Эпштейн Д. А. 45558
Этлис В. С. 46712

Ю

Юкава 46656
Юмото 48827
Юцис Б. В. 46378
Ю Чен-дя 47420
Юэ Го-цуй 49220

Я

Яброва Р. Р. 48746
Ябумото 47270
Явнель А. А. 46247
Яворский Б. М. 45600
Яворский Н. П. 47807
Яги С. 48175 П
Ягодовский В. Д. 46024
Яковлев А. 47292
Яковлева Е. А. 45997
Якуб И. А. 47633
Ямаваки 49215
Ямагути 45670
Ямада С. 47836 П
Ямадзаки 45958
Ямадзаки 46001
Ямадзаки 46004
Ямамото 45572
Ямамото М. 47364 П
Ямано 48827
Ямасита 49215
Янагава 46169
Ян Чжэн-юй 48090
Яркина А. Ф. 48530
Яровенко В. Л. 48388, 48390
Ярусова Н. С. 48450
Ясницкий Б. Г. 47758, 47759
Ястребенецкий А. Р. 47323
Ясукава 47093
Ясуно 47036
Ясухира 49213, 49214
Яунземс В. Р. 48230
Яшунский В. Г. 46667

A

Abelson P. H. 47314 II
Abraham B. M. 47309
Achard J. C. 45727
Achilles F. 47964 II
Achmatowicz O. 46601—46603
Achon M. A. 48696
Achon-Samblancat M. A. 49197
Adachi I. 47564
Adâm N. K. 46125
Adams H. E. 48878
Adams R. 46690
Adams R. N. 46541
Adda Y. 45934
Addink N. W. H. 46496
Adlef W. 47678
Adlung K. G. 47879
Ady E. 49173
Affeldt H. 46177
Allen J. 46466
Agawa T. 47768
Aggarwal J. S. 48284
Agte C. 47534
Ahlbercht A. H. 47703 II
Ahlijian K. 48226 II
Ahmed Mustafa 46759, 46771
Airoldi G. 46405
Akamatsu K. 47145
Akiyama K. 46428
Akiyama K. 46428
Alabouvette C. 49151 II
Alba F. 48579
Albert F. 46694
Albert M. 48633 II
Albrecht A. C. 46043
Albright L. F. 48114
Alder E. F. 47898
Alegre R. 47077
Alexander E. 45717
Allan Z. J. 46737
Allemand J. 46408
Allen C. F. 47954 II
Allen D. M. 47876
Allen J. W. 45745
Allen P. L. 46105
Alles G. A. 46806
Allison A. R. 48915 II
Allred A. L. 45623
Almqvist E. 45589
Alpern B. 47989
Altenburg K. 45986
Altschuler A. 48195 II
Alvång F. 49171
Amann K. 47053
Amanuma T. 47348
Ambler E. 45599
Amiel Y. 46674, 46675, 46678
Amil A. R. 46149
Amma M. K. P. 46584
Ammar I. A. 46100
Amormino V. 48457
Anand J. C. 48527
Anand K. S. 46030
Anand V. D. 46457
Anderko K. P. 45932
Anders H. 48366
Andersen B. 46905
Anderson E. E. 48528
Anderson E. J. 47881
Anderson P. W. 48480
Anderson R. J. 48777 II
Andersson C. 46540
Andersson O. 46443
Andreescu G. 48061
Andresen A. F. 46501
Andrews A. I. 47576
Andronic I. 47777
Anet E. F. L. J. 48526
Angus A. B. 46774
Anliker R. 46941
Anné C. T. 48208 II
Anthony C. 47302 II
Antikainen P. J. 46218
Aoki F. 45859
Applequist D. E. 46607
Araki T. 47138
Aramaki K. 47169
Aratani T. 46881
Arbit H. A. 48737
Arcus A. C. 46494
Arene M., 46417
Arens H. 48961 II
Arens J. F. 46660
Argentiére R. 45584
Aries R. S. 48108
Arimura S. 46309
Arlov A. P. 49019
Armeanu V. 46376, 46377
Armstrong W. E. 46503
Arnold O. M. 47331 II
Arnst E. 46984
Arpino A. 48288
Artmann K.45621
Arundale E. 48884
Arvia A. J. 46349
Asaki K. 46762
Asandei N. 49027
Asaoka H. 49003
Ashby E. C. 46822
Ashizawa F. T. 45848
Asplund R. 48614
Assom G. 48105
Asunmaa S. 48232
Aswathananayana U. 46273
Attane E. C., Jr 48139 II
Atwater N. W. 46906
Atwell H. V. 48043 II
Atwood J. S. 47412
Audas F. G. 49095
Audouin A. 48709
Augustin V. 48536
Aust R. 49210
Avanzi M. 47028
Awa N. 47425
Awad S. A. 46100
Awe W. 46720, 47811
Aziz P. M. 47122
Aziz R. A. 45754
Azzolino J. 47447

B

Baba T. 45561
Baba T. 48395
Bach G. 47674
Bachmann H. G. 46301
Back E. 49002
Backer F. A. 46507
Backhaus K. 47201
Bacon J. S. D. 46877
Bacon R. G. R. 46774
Bagley G. R. 47481 II
Bagnall K. W. 46092
Bahmüller 48009
Bahner C. T. 47706 II
Bahr C. 45703
Bailley D. 46390
Bailey P. S. 46668
Bain A. A. J. 47106
Baiulescu G. 46387
Bakélite 48776
Baker J. G. 45678
Bakish R. 47121
Bakk A. 48979
Bakr M. Y. 46299
Balázs P. 47105
Baladassini L. 47090
Baldwin R. 48662 II
Ballenden A. M. 47347
Ballhausen C. J. 45642
Bami H. L. 47863
Baniel A. 47376
Barakat M. Z. 46654
Barbasch S. 48977
Barber H. J. 47904 II
Bărbulescu N. 47678
Bardt K. J. 49086
Barelko E. V. 46102
Bargeboer A. 46867
Bark L. S. 46364
Barker G. R. 46972
Barnett G. A. 46398
Barnhart W. S. 47691 II
Barr T. 49073
Barrer R. M. 46161
Barrett E. L. 47462 II
Barrett P. A. 47230
Barrington M. G. 47223
Barron D. W. 47165
Barsha J. 47248
Barstad G. E. B. 46501
Bart S. G. 48922 II
Bartecki A. 47974
Bartell L. S. 45630
Barth N. 46182
Barth W. 47045
Bartlett A. F. F. 46027
Bartlett J. H. 48209 II
Barton D. H. R. 46908
Barton D. M. 49049 II
Barton L. B. 48577
Barton P. B. 46275
Bartz J. 47999
Barwell F. T. 48103
Barzan M. 48878
Basamac C. 48415
Basil J. 48181 II
Bassemir R. W. 48849
Bastiansen O. 45631
Batchelder H. R. 48098
Batzer O. F. 48585
Bauer J. M. 46695
Bauer K. 47845 II
Bauer W. 47053 II
Bauer W. 48805 II
Bauman W. C. 47057 II
Baumann F. 48042 II
Bavley A. 46586
Bawn C. E. H. 46032
Bayer E. 49231
Bayer J. 45873
Bayley C. H. 49071
Bayliss J. B. 47011
Beachell H. G. 45666
Beasley H. K. 48640 II
Beaven G. H. 45647
Beavers E. M. 47726 II
Beck H. 48725
Becke-Goehring M. 46192
Becker C. H. 47788
Becker E. J. 46910
Becker G. 48855
Becker S. B. 48165 II
Becker W. 49129 II
Beckwith A. L. J. 46613
Beebe R. A. 46137
Beecher J. S. 47172
Beeler R. G. 46550
Beetch E. B. 46416
Behr E. A. 48254
Behringer H. 46948
Beier M. 49040
Beitner A. 46919
Beke D. 46701, 46802
Belcher H. V. 48104
Belitz H. G. 47179 II
Bell A. 47723 II
Bell B. M. 45837
Bell D. J. 46877
Bell J. E. 47886
Bell R. L. 45831
Bella F. 46254
Bellinger H. 48735
Bellobono I. 47430
Bender W. 47000
Benis B. 47777
Benk E. 48435
Bennett W. R. 46554
Benoit G. J. 48143 II
Benson K. E. 45728
Benzing E. 46638, 46672
Bentley E. W. 47854
Bentley K. W. 46922, 46923
Beral H. 47748
Bérces T. 46011
Berdelle-Hilg P. 48679 II
Berens J. 48341 II
Berg G. G. 46414
Berg G. J. 47032
Berg R. L. 46550
Berger D. R. 46763
Berger R. 47878
Berger T. 46640
Bergstrom F. F. 48229 II
Berman J. D. 46698
Bernard G. G. 47215
Bernatoniene L. 48298
Bernhard F. 46520
Bernhardt E. C. 48724
Bernhauer K. 48384
Bernstein H. J. 45685
Berson J. A. 46585
Berthier P. 46152
Berthier R. 47233
Berthier R. M. 48790 II
Berthold R. 46650
Berton A. 46155
Bertorelle E. 47430
Beszedes S. G. 46353
Bevan T. H. 46950
Bevilacqua E. M. 48879
Bey S. I. 48795 II
Beynon K. I. 46621, 46622, 46623
Bhagavantam S. 45770
Bhanot V. B. 45587
Bhat R. V. 48978
Bhoj R. L. 48360
Bianchi G. 47108
Bible R. H. 46739
Bicelli L. 45733
Bichsel H. 46504
Biczók I. 47622
Bidggod L. 49121 II
Bigeon J. 47417
Bilek V. 48403
Bill W. J. 47474 II
Binder M. 49084
Binet L. 46320
Bingham R. S. 47066
Birch A. J. 46914
Birum G. H. 47903 II
Bister W. 46873
Biswas A. K. 45935
Bitancourt A. A. 46454
Bitler B. A. 46943
Bjellerup L. 45891
Black M. H. 47555
Blackburn D. H. 47555
Blackburn S. 49063
Blackmore L. W. 47894
Bladh E. 46443
Blaine T. 47480 II
Blake H. V. 48736
Blamberg S. P. 48092
Blanchard W A. 46773
Blatt A. H. 46765
Blatz H. 47254
Blažek J. 47798
Blessing W. 48679 II
Bleyer K. 48044 II
Bleyle G. A. 47667
Blifford I. H. 46256
Blocher J. M. 45892
Block J. 46022
Blomquist A. T. 46670
Bloomer R. N. 46018, 46019
Blouin F. A. 46871
Blumberg R. 47376
Bobrownicki W. 47377
Bodamer G. W. 47473 II
Bode H. 45725
Bodenstein G. 47868
Bodeo C. 49241
Boelhouwer C. 46449
Boer E. 45652
Boer T. J. de 45591
Boever A. 45580
Bogart R. F. 48728
Bogdanova A. V. 46632
Boggs J. E. 45691
Bognar R. 46478
Bohlmann F. 46931, 46973
Bohman B. 47271
Böhme H. 46226, 47684 II
Böhringer 48937
Boit H. G. 46919, 46920, 46933
Bolam S. E. 48880
Bolger W. B. 47101 II

Bolkowski J. 47595
Böll E. 46226
Bolognesi G. P. 47113
Bolt J. A. 48182 П
Boltenkov N. V. 48267
Boltz D. F. 46412
Bomar M. 48369
Bonardi P. 48708
Bonarek E. 47157
Bonath R. 48379 П
Bond F. C. 47043
Bondor F. S. 48178 П
Bonewitz E. L. 48338
Boranić V. 48051
Borechardt H. J. 45896
Borčič S. 46595
Borck A. E. G. 48664 П
Bordonali C. 47430
Borecký K. 46452
Borg E. M. 48650 П
Bork R. 48015
Borkowski B. 47765
Borodzinski K. 48343 П
Bortnick N. M. 46671
Bose A. 45815
Bose R. N. 46291
Bose S. N. 49134
Bostrup O. 45634
Bothner-By A. A. 45689
Botoran R. A. 47424
Botta A. 47918
Bottini E. 48522
Bottomley R. A. 48410
Boucher M. 48876
Boulin R. 46407
Bourdon J. 46212, 46624
Bourgeois J. 48412
Bourlange C. 45877
Bowden S. T. 46619—46623
Bowen F. W. 48140 П
Bowles V. O. 48138 П
Boxer A. 46528
Boyd T. F. G. 47245 П
Boyer A. F. 47985
Boyer M. H. 48099
Boyer R. A. 48659 П, 48660 П
Boyland E. 46716
Boyle J. W. 46047
Bozsai I. 47800
Brack A. 46851
Bradley D. C. 46828
Bragin O. V. 45656
Brame E. G. 45775
Brändle K. 46197
Brandner J. D. 48808 П
Brandt K. 47662 П
Brantley J. C. 47719 П
Brasse F. 45714
Braude E. A. 46673
Braun B. 47407
Braun I. 45913
Braun K. H. 47451
Braun L. /L. 46696
Braun W. 47743 П
Bray U. B. 48160 П
Breden C. R. 47128
Bredenberg Y. 46894, 46895
Brederode H. 48516
Brendel H. 48730
Brennan J. A. 48094
Brennan J. B. 48802 П
Brenner R. R. 48294
Breslow D. S. 46662
Breuers W. 48908 П
Brey M. 46887
Briggs D. K. H. 45906
Brindley G. W. 45737
Briner E. 45894
Brinkmann H. 46242
Brittin W. E. 46141
Broadwell E. 47001
Brochant M. 48612
Brockmann H. 46977
Brockway L. O. 45630
Broda A. 49169
Brodersen P. H. 46349
Brodnyan J. G. 49174
Bromley D. A. 45589
Brook F. R. 46789
Brooker L. G. S. 47955 П
Brooks G. T. 46865
Brooks R. H. 46304
Broser W. 45703
Brossmann G. 46722
Brouse D. 48741
Brown C. T. 47457
Brown G. L. 48872 П
Brown L. C. 45674
Browning B. H. 48967
Brownstein S. K. 46648
Bruay Y. 48333
Brückner W. 46294
Brukner 48361
Bruni G. 47998
Bruun H. H. 48935
Bryce W. A. 46548
Bryden J. H. 45739
Brykczynski J. 48355
Brylka R. 47206
Bucci F. 48457
Buch T. 46508
Buchel K. 46758
Buck W. R. (III) 47117
Buckham J. A. 47041
Buděšínský Z. 46719, 46735
Budryn J. 49035
Bueren H. G. 45762
Bugliarello G. 49015
Bühring H. J. 48326
Bunnell D. J. 48280
Buras E. M. 49111
Burgemeister W. 46206
Burger P. 48332
Burgess D. S. 46529
Burgess J. 47457
Burgess S. J. 48080
Burianek J. 48359
Burkardt L. A. 45734
Burke H. 48586
Burkhard C. A. 47711 П, 47722 П
Burkhardt H. 49123 П
Burley G. 45732
Burn D. 46900
Burnett J. 46518
Burns O. B. 47231
Burrell H. 48844
Burschel P. 47893
Burstlein E. 47983
Bursztyn I. 48745
Bury G. 47132
Butcosk R. A. 48215 П
Button H. 48164 П
Buu-Hoï N. P. 45704, 46702, 46779
Bystrov D. S. 45705

C

Cadiot P. 46693
Cady W. R. 47355 П
Cagniant D. 45654
Cagniant P. 45654
Cagnoli N. 46726
Cailleux A. 46302
Cairns R. W. 47248
Calbert H. E. 48556
Calcan V. 48729
Calderon E. 47431
Calfee J. D. 47689 П
Calhoun G. M. 48091
Calhoun T. B. 48998
Calinicenco L. 46329
Calise V. J. 47209
Calkins J. R. 48158 П
Calleja Carrete J. 47597
Calmus W. 48615
Calvin M. 46624
Campbell J. A. 46652
Campbell S. 47859
Canneri G. 46362 К
Cannon W. N. 46646
Canonica L. 46754
Cantor A. 48329
Capeller R. 46749
Capindale J. B. 46441
Carić J. 47286
Carlson R. D. 47309
Carman G. MacA. 47612
Carobbi G. 46250
Carola C. 48293
Caron C. 47663 П
Caron E. L. 46946
Carosella M. C. 47481 П
Carriere G. 48332
Carroll D. 46295
Carson I. W. 47374
Carter N. C. 48157 П
Cartoni G. P. 46463
Casale F. 47071
Caskey P. H. 48364
Cass O. W. 48279 П
Castelnuovo A. 46754
Castle B. 45608
Castro R. 46408
Cathers G. I. 45863
Catino A. 46371
Cattaneo A. G. 48199 П
Cavalieri L. F. 49163
Caver P. 47789
Cavers S. D. 47307
Ceausescu D. 46437
Ceciu S. 49025
Cegarra J. 49077
Cejtlin E. J. 47376
Cenuşaru F. 47795
Cerbe G. 47040
Černák V. 48929
Černý A. 46917
Čerutti G. 48544
Červenka K. 49042 К
Cervinka O. 46715
Chabrier P. 46812
Chaigneau M. 46320
Chajec W. 46328
Chalabala M. 47791
Challis B. C. 45996
Chambionnat A. 47153
Champeau A. A. J. 47058 П
Chang Ming-nan 48090
Chang Yuan-lung 46300
Chang Yu-chung 47799
Chapin E. C. 48764 НП
Charlesby A. 47305
Charrin V. 47536
Charsha R. C. 47288
Chase H. 47444
Chateau H. 46212
Chaternuch L. 48711
Chayes F. 46502
Chemist A. 48325
Chen Kan Shin P. 45632
Chen Ru-hsi 48090
Chen Yao-tso 46450
Cherikovskaja T. Ya 47784
Chevassus F. 48703
Chichester C. O. 48534
Chigerowitsch M. I. 47606
Chilton D. R. 46199
Chin E. 47876
Chizzola H. 48398
Chmielewska I. 45553
Chodkiewicz W. 46693
Chodkowska M. B. 49169
Chollot B. 48406
Chomé J. 48357 П
Chow S. W. 46892
Chow Wei-zan 46889
Chrzaszczewski J. 46139
Chu Chen-hèo 49198
Ciana A. 46118
Cianetti E. 48854
Ciannamea N. A. 49125 П
Cichy K. 48075
Čihal K. 48359
Cihla Z. 47029
Cingolani E. 45653
Ciocan C. 48417
Ciocănelea 47777
Claesson S. 46530, 48935
Claffy E. W. 45783
Clark E. R. 46223
Clark H. C. 46195
Clark S. P. 46264
Clarke F. J. 48561
Claus R. J. 46286
Clayton J. M. 46031
Clédat J. 47158
Clemens J. E. 46575 П
Clements R. L. 46546
Clifford A. F. 46189
Clifford W. E. 45993
Cline C. F. 45721
Close W. J. 47834 П
Cocco G. 46250
Cocea E. 47735
Cochran L. W. 45860
Cocker J. D. 46897
Coffin C. C. 46097
Cohen M. 48210 П
Cohen S. 47862
Colas R. 47238
Cole S. A. 47207
Coleman H. J. 46465
Collins R. E. 48997
Collins W. E. 48767 П
Coloccia E. 45983
Combe A. 45984
Compton D. M. J. 4578[illegible]
Comte F. 47708 П
Cona I. 47777
Coniver S. 47251
Conrad L. I. 47943 П
Conway E. J. 46358 К
Cook C. M. 46232
Cook E. F. 47168
Cook G. H. 48276 П
Cook J. G. 48372
Cook R. L. 47576
Cook W. H. 46970
Cooper A. S. 49111
Cooper G. D. 47712 П
Cooper J. R. 46292
Coradossi N. 46250
Cordier P. 46699
Cording J. 48646 П
Corey E. J. 46898
Cormack A. M. 45712
Cornea I. 48250
Corneil E. R. 47354 П
Cornelissen J. 48120
Corner E. D. S. 46340
Cornwell C. D. 45679
Corrao A. 48289
Cortesi C. 46254
Cosgrove M. F. 47224
Cosma M. 46433
Cotter J. F. 48348 П
Cotton W. J. 47097
Cotty V. F. 45857
Coufal J. 47085
Coulon J. 47874
Coulson C. A. 45616
Coulson R. 46871
Courty C. 46152
Cowles R. J. 49125 П
Cox G. R. 46963 П
Cox H. C. 46974
Cox J. P. 48136 П
Crafts A. S. 47891
Craig R. S. 45875, 46524
Crain C. M. 45691
Cramer F. 46968
Crane C. L. 49045 П
Cranston H. A. 48652 П
Crastes de Pauloet A. 46907
Craven J. M. 45650
Crawford B. 45661
Crawford L. W. 47307
Cresswell A. 48956 П
Cretin A. 48754 К
Crews L. T. 48182 П
Cromeans K. S. 48157 П
Cronsioe D. S. 47962 П
Crosby H. W. 47667
Cross T. 48209 П
Crossland L. B. 48640 П
Crowe C. M. 49179
Crowther C. 48780 П
Cruess W. V. 48533

Cruz M. D. 49111
Csajághy G. 46333
Csányi L. 46228
Császár J. 45644
Csürös V. 47772
Cubeddu T. 49136
Cuisinier A. H. 47953
Cultrera R. 46037
Cumper C. W. N. 45697
Čunderliková M. 48536
Cundiff W. H. 47350
Cuomo S. 47298
Čupr V. 45731
Currie C. C. 48218 II
Czanderna A. W. 46189
Czarnowska W. 48405
Czerniawski B. 48619
Czosnowska W. 48945
Czyz W. 45594

D

Daggett W. F. 48811
Dahmen H. 46682
Daily J. W. 49015
Dainton F. S. 49200
Dale B. 48717
Dallacker F. 46778
Dallwigk K. 45894
Dame C. 48534
D'Amico J. J. 47729 II
Danciu E. 49202
Danniey R. L. 46952
Daoust H. 49170
Dart J. C. 48193 II
Dash W. C. 45830
Datta S. K. 45815
Daul G. C. 49047 II
Dauner W. 47741 II
Davidkova L. 48286
Davidson J. H. 46985
Davies T. J. 45827
Davis A. B. 47383 II
Davis A. R. 48914 II
Davis C. E. S. 47619
Davis D. S. 49028
Davis E. K. 47581 II
Davis L. G. 47448
Davis O. F. 47179 II
Davis P. 46486
Davis R. A. 47690 II
Davis R. H. 45588
Dais R. J. 46503
Davison R. W. 49021
Davy N. 45837
Dawes S. N. 47896
Dawson J. K. 46191
Dawson L. R. 46086
Deal C. H. 48174 II
Deb J. C. 49135
Decans V. 47155
De Coninck P. J. 48287
Dedijer A. 47415
Deeg E. 47509
Deeley C. W. 49186
Dees de Sterio A. 48682
De Fleury R. 47507
De Groote M. 48135 II
Dehlinger U. 45912
Deimel C. 47558
Dejak C. 47009
DeJong F. P. K. 48032 II
Dekeyser W. 45792
Delacourt J. 48287
Delaville M. 47929
Delfosse P. 48891
Delfs J. 47397
Delga J. 46415
Delhaye M. M. 46495
Delimarsky Y. K. 46117
Delman A. D. 48915 II
Delorme C. A. 48191 II
Dely E. 45855
Den Beste 47946 II
Denniston D. W. 46529
De Paul D. J. 47129
Derobert L. 47263
De Tar De L. F. 46618
Dewar M. J. S. 46609
DeWolfe R. H. 46599
Dey A. K. 46366
D'Eye R. W. M. 46191
Diamant W. 46570
Diamond W. J. 49113
Diaper J. 49200
Dick F. 48796 II
Dickinson C. J. 46742
Dickinson D. 48532
Dickson A. D. 45661
Dicommun J. C. 47291
Dien Chi-Kang 46752
Dieterman H. 47474 II
Dietrich W. 47696 II
Dijck W. J. D. V. 47246 II
Dillon J. H. 49051
Diorio A. F. 49183
Dixon J. B. 46305
Dixon R. E. 48153 II
Djerassi C. 45690
Dobo E. J. 49010
Dodd R. E. 45979
Dodson G. E. 48732
Doerschuk A. P. 46943
Doherty W. G. 48184 II
Doležal B. 48593
Doll-Steinberg A. 48069
Domb C. 45711
Dombrowski N. 47003
Dominguez J. 46922
Donath E. E. 48039 II
Döpke W. 46918—46920
Dörr F. 45639
Dorschner O. 48033 II
Doscher T. M. 47191
Dosmann L. P. 48919 II
Doty D. M. 48585
Douglas D. L. 47143
Douglas G. W. 49140
Douglass J. P. 46859
Dows D. A. 45969
Dowson W. M. 46390
Dozen Y. 46800
Drahowzal F. 46680
Drake W. D. 45906
Draley J. E. 47142
Draycott A. 47984
Dresselhaus G. 45795
Drexler J. 48842
Drusiani A. M. 45672
Dryden F. E. 47230
Dubois J. E. 46578 II
Dubois P. 48432
Duca A. 46434
Duchesne J. 45616
Duc-Maugé C. 45945
Dudzinski K. 47763
Duff J. 47209
Duhnea D. 49025
Dulmage W. J. 49180
Dumanois P. 48093
Dunbar R. E. 46764
Duncan I. J. 48783 II
Dunkel W. L. 48185 II
Dunlop A. P. 48266
Dunn A. S. 45904
Dunning E. W. 47572
Dunning H. N. 47319 II
Du Pré A. M. 49055
Durdik F. 48359
Durif S. 47988
Dusenbury J. H. 49051
Dutt N. K. 46404
Dutta P. 46898
Dvorin R. 47209
Dvornik D. 46927
Dykyi J. 46561

E

Eagon R. G. 48437
Eastham A. M. 46031
Eastman du B. 48034 II
Eastman R. H. 46883
Eaton R. B. 47363 II
Eberle L. 48657 II
Eberly K. C. 46853
Eberly P. E. 48058
Ebisawa K. 48980
Eckel J. F. 47127
Eckenfelder W. W. 47230
Eckert W. 47741 II
Ecsédi J. 46478
Edgar A. C. 48863 II
Edgell W. F. 45668
Eduljee H. E. 47031
Edward J. T. 46594
Edwards G. W. 48858
Edwards O. E. 46927 46928
Egawa T. 47341
Eggers H. 47135
Eggers J. 45988
Eggert H. G. 47696 II
Ehlinger M. 47965 II
Ehrenstein M. 46910
Eichhorn E. L. 45716
Eick H. A. 46204
Eigen H. 47658
Eigen I. 46956
Eilingsfeld H. 46937
Einbrodt H. J. 47278
Eisenklam P. 47003
Eisenlohr H. 48033 II
Elliott E. M. 48829
Elliott R. L. 49059
Elming N. 46782
Elving P. J. 46230
Emeleus H. J. 46195
Emerson J. 49046 II
Emi K. 46368
Endo H. 47112
Endow N. 45977
Engelbertz P. 47274
Engell H. J. 46109, 47111
Enghusen H. 47852
Englis D. T. 46482
Epprecht A. G. 46516, 48514
Epstein G. 48734
Erickson F. B. 46647
Erickson J. G. 48212 II
Erikson A. 49126 II
Eschenmoser A. 46901
Esselen W. B. 48541
Esser F. 48751
Essex C. D. 48523
Ettel V. 46689
Ettlinger L. 46942
Evdokimoff V. 46810
Everett D. H. 46129
Ewing C. T. 45874
Ezaki H. 48320

F

Fabre R. 46320
Falk A. B. 48614
Fărcășan V. 46709
Farrar M. W. 47841 II
Farrell W. R. 49013
Farrer F. 47102
Farmer M. H. 47059 II
Fassbender W. 47925
Fast F. L. 48164 II
Fatutta S. 46788
Fedeli E. 46754
Fedl N. 46726
Feekes F. H. 47892
Fegley M. F. 46671
Feigl F. 46461
Feinstein L. 47905 II
Feldman C. 45787
Feldman W. R. 46649
Feldmann G. 46178
Feldmeier G. 48314
Felicetta V. G. 49234, 49235
Fenner T. W. 49052
Fenske M. R. 47699 II
Fergusson G. J. 46255
Ferens R. S. 47853
Fermazin W. 47957 II
Fernando Q. 46079
Ferrari F. 47601
Ferrari G. 46037
Ferraris E. 48721
Feughelman M. 49060
Fickett W. 46007
Figini R. V. 45983
Filgueiras G. 47239
Fincke A. 49193
Findlay R. A. 48071 II
Fine B. D. 45959
Fink H. 47540 II
Fink W. 46197, 46210
Finnie T. M. 46451
Finston H. L. 46566
Finzi C. 46816
Fischer J. 45902
Fischer P. W. 47245
Fischer W. 48076
Fisher B. B. 46134
Fisher J. C. 48919 II
Fischer M. 46645
Fitzek J. 47278
Fix M. 47945 II
Fleischmann R. 47848 II
Fletcher W. P. 48894
Florescu M. 49241
Flory P. J. 49170
Flotow H. E. 47309
Flower G. 48793 II
Fock W. 48938
Fodor G. 46925
Foehr E. G. 48203 II
Foffani A. 46080
Fogg S. G. 48894
Foley R. T. 46015
Foll G. E. 46972
Follows A. G. 47339 II
Fontein F. J. 48029 II
Forbath T. P. 48084
Forbes W. F. 46673
Ford E. 47203
Ford H. W. 45977
Forell H. 47816
Forshey W. O. 48770 II
Forster E. O. 48111
Forstmann D. 46903
Foster R. 46077
Fourie A. M. 46517
Fournier J. 46887
Fournier M. 47233
Fowkes F. 48199 II
Fowle P. E. 47418
Fox A. S. 46607
Fox S. M. 46943
Fraenkel B. S. 45717
Frágner J. 48493
Franc J. 46159
France D. R. 47478 II
Francis W. J. 47168
Franck B. 46964
François M. 47526
Frankel D. M. 46633
Frankel E. M. 48445 II
Franklin J. N. 49014
Fräntzki M. 48018
Franz H. 45912
Fränz I. 45592
Fraser R. P. 47003
Fratini N. 47599
Fred M. 45602
Freeman J. H. 46092
Frehn F. 46999
Freier R. 47214
Freitag R. 47775
French D. 46479
Fresco J. M. 45667
Frey A. J. 46901
Frey H. 48402
Freymond L. 48580
Friaauf R. J. 45757
Frick O. F. V. 48868
Friebertshauser P. E. 48099
Frieder L. P. 48799 II
Friederich H. C. 47934
Friedman D. 46687
Friedman R. H. 45614
Friend W. Z. 47130
Fries F. A. 47716 II
Frilley M. 45845
Fritze E. R. 49062
Fröhlich H. G. 49066, 49104, 49105
Froquet L. 48655 II
Frost A. A. 45632
Frostick F. C., Jr 46637
Fry E. M. 46743

Fua G. 48053
Fuchs K. 48498
Fuchs O. 49192
Fuchs R. 45998
Fuchs W. 47967
Fucinari A. M. 48230 П
Fueki K. 47107
Fujii S. 47169
Fujita E. 46792, 46793
Fujiwara M. 48816
Fukuchi M. 45746
Fukuda T. 47341
Fukuda T. 47564
Fukui K. 45617
Fukui K. 47564
Funk H. 46188
Furlani C. 46118
Furnas T. C. 46497
Furukawa J. 49215
Furuya T. 46475
Fuschillo N. 46526
Fuzzard M. 48752

G

Gabor T. 45625
Gaden E. 48386
Gaensslen H. 45885
Gaffney B. J. 48084
Gagarine D. M. 49127 П
Gage F. W. 48903
Gagiu F. 46640
Gagnaire B. J. 48409
Galfi M. 47762
Galli M. 46278
Gallup G. A. 45676
Gamsjager H. 46372
Ganellin C. R. 46609
Gans E. H. 46939
Garavelli C. 46250
Garcia-Banon M. I. 48696
Garcia-Fernández J. C. 47796
Gardner G. S. 47702 П
Gardner P. D. 46741
Gardner W. R. 46304
Gardon J. L. 46065
Garrone F. 48414
Garst R. G. 47701 П
Garten V. A. 46151
Garwood W. E. 47715 П
Gaskins F. H. 49174
Gasparič J. 46452
Gates M. 46742
Gaucher L. P. 48034 П
Gaudiano A. 45653
Gaudiano G. 46813
Gäumann E. 46942
Găvănescu D. 46481
Gavăt I. 48820
Gavel L. 48568
Gden E. L. 48385
Gebhardt E. 45936, 46014
Gebhart B. 47017
Geck F. W. 45778
Géczy I. 49173
Geddes E. T. 46466
Geiger R. 46954
Geisman J. R. 48538
Geller M. 45632
Geller S. 45728
Geller S. 45798
Gelman A. D. 46236
Geminder J. J. 48311
Georgala D. L. 48599
Gerjovich H. J. 47915 П
Germagnoli E. 46405
Gerniani A. 47733
Gerrard W. 47349
Gerwe R. D. 48613
Gharpure P. B. 47869
Ghatak U. 46898
Ghimpu R. 47777
Ghosh S. 46074
Ghosh S. N. 45975
Giacomo A. 47916
Giammanco L. 46814
Gibbons G. C. 49117
Gibson O. E. 47660 П
Gibson W. E. 47137
Gieler R. 48313
Gieren W. 45729
Giesen J. 49050 П
Gilbert A. R. 47714 П
Gilbert E. E. 47913 П
Gilbert G. 47697 П
Gilbert H. 48769 П
Gillet A. 47968
Gilman L. 48688
Gilmore F. E. 48150 П
Gilpin J. A. 46456
Gilvarry J. J. 45871
Ginsburg D. 46687
Giovannini E. 46332
Girardot P. R. 46201, 46217
Gisser H. 48107
Glabe E. F. 48480
Gläser F. 45786
Glaser F. 46682
Glaubert S. 49160 П
Glawitsch G. 46020
Glaze F. W. 47555
Glemser O. 46186
Glemser O. 46402
Glick R. E. 45689
Gnädinger F. 46194 —
Gobel M. 48038 П
Goettsch G. 47992, 47993
Gofton B. F. 46673
Goldenberg N. 48729
Goldheim S. L. 48445 П
Goldman P. F. 48480
Goldstein D. 46461
Goldstein H. 48348 П
Goldsztein M. 46253
Gołębiewski R. 49032
Gombay L. 45803
Gomer R. 46132
Gómez Herrera C. 48283
Gonet B. 48968
Gonzalez García F. 47387
González Martínez A. 47400
Good N. E. 46775
Goodger E. M. 48101
Goodwin W. J. 47871
Gopinath K. W. 46803
Gordon B. M. 45990
Gorham E. 46321
Goss W. 48684
Gosselin A. 48146 П
Gotaas H. B. 47221
Goto M. 45889
Gottardi G. 46250
Gould W. A. 48538
Goutarel R. 46915
Gove H. E. 45589
Governale L. J. 47899 П
Govindachari T. R. 46803
Graber H. 47278
Grace H. P. 46998
Graham A. 48963
Graham G. A. 49023
Grandis N. 48691
Grandjean E. 47276
Granham J. E. 47906 П
Grant D. M. 45987
Graubard J. M. 48023
Green C. R. 48437
Green M. 46708
Green M. B. 47904 П
Greenbaum M. A. 46585
Greenberg S. 47128
Greenlee S. O. 48775 П
Greenwood H. J. 46268
Greenwood J. A. 46124
Greenier F. 45890
Greuter E. 47452
Griaznov V. M. 46024
Griffee D. G. 48985
Griffin A. C. 49119 П
Griffin A. E. 47200
Griffith J. C. 49060
Griffiths V. S. 46725
Griesser E. E. 48737
Grimes D. M. 45824
Grimshaw F. P. 48821
Griot R. 46749
Grondal B. L. 49044 П
Gross J. 49241
Gross K. 47208
Gross N. 46765
Grosse A. V. 46009
Grotowski K. 45842
Gruber M. H. 47910 П
Grünanger P. 46893
Grupp G. W. 48823
Grüttner S. 47414
Grynbaum F. 47376
Guadagni D. G. 48645 П
Guagnini O. A. 46460
Guala J. R. 48145 П
Gualtieri M. 48602
Guare C. J. 46015
Gubin A. 47213
Gubler K. 46941
Guellard B. V. 47411
Guenebaut H. 45976
Guillemain-Gouvernel J. 48253
Guinier A. 45722
Guinn V. P. 46033
Guitián R. 46953
Gunn B. 47307
Gunst E. 47019
Guntermann W. 48050 П
Günther D. 46963
Guntz A. A. 46417
Gupta P. R. 48978
Gupta S. L. 45994, 46172
Gurden A. W. 48578
Gutmann V. 46072
Gutoff R. 48718
Gutmann V. 46115,
Gysin H. 47911 П

H

Haacke A. 48030 П
Haake C. H. 45796
Haase H. 48431
Habib Labib G. 46699
Hafner R. 47144
Hafsten R. J. 47110
Hagen F. 49098
Haglund H. 47250
Hagmann D. L. 46599
Haine W. A. 48737
Haïssinsky M. 46046
Hale C. C. 48119
Halik R. R. 48144 П
Hall A. J. 48927
Hall E. H. 45892
Hall H. K. 45995
Hall R. H. 46967
Hallgren B. O. 46459
Halperin A. 45717
Halsall T. G. 46897
Haltmeir O. 48466
Haly A. R. 49060
Ham G. E. 48954 П
Hamada Y. 47186
Hamano H. 45618
Hamers H. C. 45591
Hamilton E. 48643 П
Hamilton L. A. 47715 П
Hamm R. E. 45987
Hammond L. E. 47854
Hamner G. P. 48173 П, 48186 П
Hampel B. 48100
Hampel M. 48331
Hampton H. A. 48824
Hampton M. G. 46161
Handlos A. E. 46035
Hanke H. 47541 П
Hanke H. G. 46931
Hankins B. E. 46369
Hanrahan A. 45904
Hanson R. A. 48141 П
Hansson E. 48558
Harbottle G. 46049
Hardie D. W. F. 47343
Harding T. P. 48364
Hardt H. D. 46214
Härdtl K. H. 45635
Hardy D. G. 46899
Harfenist M. 46604
Häring M. 46749
Harkin W. T. 48505
Harper B. G. 45907
Harriman L. 48661 П
Harrington R. 48877
Harris G. 48408
Harris J. 46124
Harris K. 48462
Harris W. B. 47256
Harrison A. G. 45846
Harrison L. G. 45867
Harrison R. 46390
Harrison S. C. 47890
Hartler N. 46175
Hartmann H. 45643
Hartz N. W. 47081
Harvey A. M. 47912
Harvey M. T. 48772 П
Harwood F. L. 47227
Hasche R. L. 48187 П
Haşeganu A. 49030
Hasegawa Y. 48524
Hashimoto Y. 47804
Hasler M. F. 46350
Haspra J. 45955
Hass K. 47401
Hata K. 46692
Hatch T. 47283
Hatt H. H. 45706
Hauck R. 49141
Hauffe K. 46021
Hausdorf E. 47958 П
Hauser C. R. 46846
Haussühl S. 45744, 45767
Hawkes A. S. 48163 П
Hawkins G. A. 47010, 47049
Haworth J. P. 48884
Hayashi J. 47341
Hayashi M. 45702
Haydel C. H. 49054, 49055
Hayward R. W. 45599
Hazuka N. 47186
Healy D. W., Jr. 45822
Heath D. L. 47491
Heck A. 48822
Heck L. 47520
Hedberg K. 45631
Hedberg L. 45631
Heertjes P. M. 46996, 46997
Heesing A. 46958
Hegedüs A. J. 45882
Heger J. 46663
Heide K. 47982, 48015
Heikes R. R. 45818
Heilbronner E. 46545
Heim G. 47161
Heim H. 48962 П
Heinrich W. 47838 П
Heinschke R. 47133, 47160
Heinz W. 49193
Heise R. 47698 П
Heisler E. G. 48530
Heiss R. 48509
Heller H. 48308
Heller P. 47684 П
Helling H. G. 46605
Henderson I. H. S. 46097
Henderson S. M. 48597
Hendricks G. W. 48139 П
Hendrickson D. 47176
Henecka H. 46921
Hengstenberg J. 47095
Hennart C. 46440, 46447
Hennig H. 48142 П
Henry W. L. 47269
Henwood J. B. 47020
Hepp H. 46016
Hepworth M. A. 45724
Herak M. J. 45954
Herak M. M. 45954
Herbert W. 48033 П
Herbst P. 46973
Hercules D. M. 46467
Herington E. F. G. 45655
Herman F. A. 46321
Herman L. 45972
Herman L. 48495
Herman R. 45972

Hermann A. 47367 П
Hermann H. 45693
Hernanderz T. 46871
Herod B. C. 47626
Herrmann W. O. 48765 П
Hersh H. N. 45790
Hervé J. 45683
Herweh J. E. 46842
Herz E. R. von 47907 П
Herzog A. G. 46559
Herzog E. 47141
Heseltine D. W. 47955 П
Hess R. 49106
Hess W. 47177
Hessler W. 49129 П
Hettick G. R. 48154 П
Heuser 49108
Heuzé J. 48253
Heymann H. 47244
Heyrovský J. 46114
Hiatt G. D. 49046 П
Hibshman H. J. 47056 П
Hickling A. 46105
Hickman J. R. 46631
Hidaka T. 48302
Higgins W. A. 48078
Higgons D. J. 47906 П
Higuchi T. 46939
Hildebrandt A. 48581
Hildebrandt H. W. 48353
Hill J. W. 47180 П
Hillyer J. C. 48910 П
Hine W. R. 46610
Hines R. L. 45761
Hingst G. 48376 П
Hinman J. W. 46946
Hino T. 48610
Hinsch H. 49139
Hinterwaldner R. 49158 П
Hirai A. 45677
Hirai K. 46303
Hirano K. 46819
Hirano R. 46792
Hirao K. 47551
Hirayama K. 45572
Hirche 48716
Hirsch V. 48250
Hirst E. L. 46870
Hisamatsu Y. 47163
Hisey J. D. 47223
Hiskey C. F. 47182 П
Hiskey R. G. 46780
Hissel J. 47187
Hitchings R. G. 49017
Hjermstad E. T. 48381 П
Hnidek J. 48681
Hoare M. F. 48219 П, 48220 П
Hobson M. 45884
Hochstein F. A. 46934
Hodge W. W. 47412
Hodgson T. S. 48229 П
Hoeksema H. 46946
Hoens M. F. A. 46352
Höfer E. 47517
Hoffmann F. W. 46642
Hoffmann H. 47926
Hoffmann H. 48327
Hoffmann M. 49172
Hoffmann W. 47486 П
Hofmann G. 48875
Hofmann U. 47490
Hogan R. J. 48162 П
Holdermann K. 45550
Hollis R. F. 47308
Holm C. H. 45686, 45687
Holman H. E. 47485 П
Holmes J. M. 46137
Holmes R. A. 47368 П
Holmsen H. W. 48841
Hölscher F. 48788 П
Holter C. B. 48208 П
Honda N. 47026
Honeycutt E. M. 48158 П
Honig J. M. 46189
Honjo Y. 46309
Honsberg W. 47470 П
Hook H. E. 48229 П
Hoppes D. D. 45599
Hori S. 48610
Horvick E. 47432
Horie T. 45626
Horiuchi K. 47259
Horiuti J. 47327
Hormats A. 48871 П
Horner L. 46617
Horváth E. 45644
Hosemann R. 45715
Hosman B. B. A. 48328
Hosoi T. 48001
Hosoya S. 45741
Hossain S. 49012
Hoste J. 46394
Hotop W. 46999
Houbová V. 48493
Houdremont E. 47118
Hough R. R. 46662
Houghton G. 47034
Houghton R. P. 46673
Houpt A. G. 47356 П
Houtermans H. 45590
Hove J. E. 45764
Howard G. A. 46978
Howard J. R. 45915
Howland W. E. 47010
Hoyer H. 47940 П
Hoyt E. B. 47339 П
Hruška J. 46522
Hrušovský M. 47078
Hsüeh Kwong-hwa 46428
Hsu Wen-tsun 48090
Huang R. L. 46615, 46616
Huang Minlon 46889
Hubbard D. 47555
Hubbard P. S. 45839
Huber O. 47509
Huber W. 47405, 47428
Hückel W. 46886
Hudson R. P. 45599
Huerta Ortega J. 47754
Hueter T. F. 47510
Huffman C. W. 47730 П
Huffman H. C. 48139 П
Hughes N. A. 46968
Hukuti G. 47745
Hulač V. 48423
Hulm J. K. 46132
Hulot G. 47488 П
Humphrey A. E. 48385
Hünig S. 46638, 46672
Hunter A. S. 48530
Hunter L. R. 48134 П
Hunter R. H. 48808 П
Huppert P. A. 47574
Hurd C. D. 46711
Hurd R. 48824
Hürlimann E. 46582 П
Hurst E. H. 47173
Hurst R. P. 45614, 45624
Husa W. J. 47788
Husted D. R. 47703 П
Hutchinson R. W. 46286
Hütter R. 46942
Hüttig G. F. 46020
Huyghe G. E. 47131
Hyde J. F. 47709 П
Hyde M. O. 45585
Hypr J. 47216

I

Iancu C. 46376, 46377
Ibers J. A. 45687
Ichikawa K. 46818
Ida N. 47259
Idzikiewicz Z. 47545 П
Iida T. 48848
Ikeda K. 46710
Ikeda S. 46384, 46396
Ikitsu T. 48742
Ikushima K. 46786
Ilian A. 47777
Imai K. 48006
Imamura Y. 47259
Imamura Y. 48006
Imoto E. 46766—46770, 46777
Imoto F. 47551
Inglis A. S. 46446
Inhoffen E. 46973
Inoue E. 47681
Inoue H. 46777
Inoue R. 49213, 49214
Inukai K. 46860
Ioan V. 46598
Ionescu I. 48729
Ionescu-Muşcel I. 48952 К
Ippen A. T. 49015
Irazoqui C. A. 48649 П
Irvin H. H. 48904
Irvine R. L. 47054 П
Isaacson L. M. 45959
Isachsen L. 47778
Isbaşescu C. 47785
Isebaert L. 48399
Iselin B. 46960
Ishida N. 49068
Ishida T. 46588
Ishii T. 46811
Ishikawa T. 48371
Ishiquro T. 46786
Ishizuka K. 47327
Isoe S. 46740
Issleib K. 46851
Ito H. 48001
Ito H. 48236
Ito K. 46069
Ito Y. 49177
Ivarsson B. 49019
Ivin K. J. 49200
Iwataki N. 47259

J

Jacini G. 48288
Jack K. H. 45724
Jacobs C. D. 48898
Jacobs H. L. 47888
Jacquignon P. 45704, 46779
Jacquiot C. 48257
Jadhav G. V. 46705
Jaeger A. 47731 П
Jaffray J. 45829
Jäger E. 46294
Jäger H. 46436
Jakob M. 47049
Jakubeit F. 47659 П
Jambor J. 47625
James A. T. 48306
Jamison R. M. 47331 П
Janer del Valle C. 48283
Janiec M. 47545 П
Janković S. 46289
Janot M. M. 46915
Janouš A. 46992
Janowska W. 48278 П
Janowski B. 48278 П
Jansen E. 47843 П
Janssen C. 46162
Janssen H. J. 49054, 49055
Jansta J. 47393
Jaschek W. 46431
Jaspal N. S. 48978
Jaszewski A. 48619
Jaudon E. 46407
Jaul E. 47707 П
Jeanloz R. W. 46872
Jedlinski Z. 48331
Jeffries C. D. 45821
Jellinek G. 48458
Jenkins D. R. 45678
Jenkins W. W. 46711
Jenness R. 48477
Jensen W. 48235
Jephcott C. M. 47277
Jeppson L. R. 47867
Jepson W. B. 45928
Jerchel D. 47728 П
Jezrmanowska Z. I. 46691
Jetne M. 47883
Jetter L. K. 46499
Jezl J. L. 48205 П
Jiang Hsi-kwei 46858
Jifuku S. 48001
Jipp R. 47617
Jodl R. 47900 П
Joffe M. H. 48674 П
Johansson S. A. E. 45851
Johar D. S. 48527
Johnson B. L. 48878
Johnson C. E. 46633
Johnson C. E. 48176 П
Johnson E. A. 45647
Johnson F. D. 47104
Johnson J. B. 47269
Johnson O. H. 47912
Johnson R. A. 45822
Johnson R. C. 47067
Johnson R. S. 47915 П
Johnson W. H. 45587
Johnson W. S. 47697 П
Johnstone B. B. 46575 П
Johnston J. D. 46645
Johnston W. D. 45818
Jonas G. -Z. 48256
Jones E. 47094
Jones E. W. 47069
Jones J. H. 47699 П
Jones J. I. 49232
Jones P. A. 47870
Jones L. H. 46490
Jones R. G. 46646
Jones R. V. 48761 П
Jonge J. de 46002
Joos B. 47720 П
Jørgensen C. K. 45634
Joseph J. S. 47412
Joshi M. K. 46338, 46462
Jowtscheff A. 48286
Joyner T. B. 45734
Juliard A. L. 46420
Julien A. P. 47355 П
Jungkunz R. 45534
Junker 49082
Juričić N. 47594
Juza R. 45729

K

Kaehne F. 49132
Kagarise R. E. 45669
Kai H. 46303
Kaiser A. 47849 П
Kakáč B. 47812
Kalhauge E. 48362
Kalinowski K. W. 47185 П
Kalinowski M. L. 48168 П 48182 П
Kalousek G. L. 46265
Kalousek M. 46534
Kamiya J. 46062
Kanai S. 46811
Kaneko C. 46794
Kaniok K. 47377
Kanno I. 46309
Kantor A. J. 47609
Kapišinský Z. 47079
Kaplan L. D. 45662
Kappeler H. 46960
Kapur R. L. 48978
Kar K. 47880
Karabon B. 47974
Karacsony D. 48519
Karel V. 48404
Karlovitz B. 46529
Karpinski I. 47602
Karrer P. 46789, 47839 П
Karrman K. J. 46443
Karutz I. 45903
Kask K. 48695
Kassenbeck P. 49058
Kastha G. S. 45658
Kästner S. 45583
Kathrein I. 48591
Kato J. 48610
Kato K. 48946
Kato Y. 47037
Katritzky A. R. 46784, 46785
Kats A. 45758
Katz L. 47842 П
Kaufman B. 46176
Kaufman F. 45973
Kaufmann D. 49109
Kaufmann W. 47845 П
Kaufmann W. 48859, 48860
Kavka F. 46715

Kawahara A. 46800
Kawahara S. 46818
Kawamura B. 46339
Kay N. L. 48141 П
Kayser H. 46840
Kazama K. 46041
Kearby K. K. 48155 П
Keegel E. L. 48607
Keel 47294
Keicher G. 47940 П
Keilen J. J. 47506
Keller-Schierlein W. 46942
Kelley C. S. 48153 П
Kelso J. R. 45973
Kelso W. C. 48254
Kendall R. E. 47667
Kennedy G. C. 46288
Kenner G. W. 46968
Kennett T. J. 45593
Kenney C. N. 45678
Kenyon J. 46631
Kerber R. 49203
Kergomard A. 46882
Kern W. 47818
Kern W. 49197
Kesler C. C. 48381 П
Kesper W. 47849 П
Kesselring W. 47272
Key G. E. 49117
Khanna S. N. 46143
Khin L. 46399
Khokhlov S. F. 46089
Khoraha H. C. 46849
Khorana H. G. 46966
Khoury F. 49182
Kianpour A. 45895
Kiekenberg H. 47214
Kimoto S. 46762
Kimura N. 47270
Kimura T. 47147
Kinderman W. J. 46994
Kindler K. 46605
Kine B. B. 48872 П
King C. 46163
King C. G. 48448
King H. A. 48734
King H. F. 48096
King J. G. 48068
King L. F. 48204 П
Kinnaird R. N. 48183 П
Kinoshita T. 46777
Kipling J. J. 46144
Király D. 45873
Kirk J. S. 49137
Kirsch A. 48867 П
Kishi M. 47149
Kishii T. 47566
Kishimoto S. 48947
Kiss L. 47396
Kissel R. 47073
Kissinger J. C. 47230
Kissinger L. W. 46657
Kitamura T. 46792
Kitano Y. 46428
Kivilša J. 47645
Klaar U. 47226
Klamberg H. 46535
Klann A. 45700, 46203
Klapka J. 48590
Klas H. 47161
Klaushofer H. 48398
Kleber W. 45826
Klein E. 46060
Kleiner E. 47923
Kleinwächter V. 45731
Klemm A. 45866
Klemm K. H. 49006—49009, 49011
Klevin P. B 47256
Klick C. C. 45783
Klimek E. J. 45932
Kline D. E. 49186
Klingelhöffer H. 49040
Klingner W. 48349 П
Klinke P. 46956
Kluiver H. de 45608
Knappwost A. 45812
Knapschaefer D. H. 46529
Knauft R. W. 47529
Knoke J. 46964
Knox W. T. 48169 П
Knorr F. 48449
Knowles W. S. 47727 П
Kobata J. 48608
Kobayashi A. 46135
Kobayashi K. 47259
Kobe K. A. 49010
Koch P. A. 48948
Kodama G. 46202
Kofod H. 46627
Kögl F. 46974
Kohl A. L. 48189 П
Kohl V. 47329 П
Kohlhase H. 48847
Kohlmeyer E. J. 46242
Kohlstaedt E. 47849 П
Kohh R. 48358
Kohnová Z. 48358
Koizumi I. 47163
Kojer R. 47770
Kokubun H. 45636
Kölbel H. 47391 П, 48206 П
Kolfenbach J. J. 48111
Kollgaard R. 48147 П
Kolšek J. 46470
Komatsy K. 46800
Komm E. 48637 П
Komori S. 47768
Kondo A. 46442
Kondr J. 48550
Koneczny H. 47335
Konishi F. 49091
Konishi K. 49091
Konzok W. P. 47568
Koozawa A. 46112
Körös E. 46209
Korte F. 46756—46758
Kosak K. 49001
Kosmaenko K. 49088
Kosowsky L. K. 47484 П
Kostkowski H. J. 45662
Kottas H. 47607
Kottász J. 48394
Koukal A. 46514
Kovar G. J. 47258
Kovats E. 46545
Kowalewski V. 47765
Kozawa S. 46181
Krabbe B. 49123 П
Kradolfer F. 46942
Kraft W. M. 48814
Kraft W. W. 48137 П
Krämer O. P. 47426
Krapp E. 48861
Krasnec L. 46663
Kratohvil J. 45954
Kraulinja E. K. 45607
Krause J. 48750
Krause K. H. 48739
Krausz I. 46403
Krautkopf D. W. 46526
Krawack B. 46905
Kreidl N. J. 47581 П
Kress K. E. 48886
Kreutzkamp N. 46840
Krijgsman G. 48029 П
Krischai H. G. 48219 П, 48220 П
Krishnamurthy V. A. 47679
Krishna Murty V. 45770
Krohe O. 48050 П
Kröhnke F. 46593
Krone R. B. 47221
Kröper H. 48277 П
Krówczynski L. 47806
Krüger G. 46075
Krugers J. 46536
Krusenstjern A. 47406
Krutzsch J. 46551
Kryder S. J. 45694
Krzystek H. 48936
Krzywicki E. 49133
Kubo T. 46185
Kuchen W. 48807 П
Kuczera F. 49154 П
Kuenzi E. W. 49036
Kugita H. 46801
Kuhn R. 46873
Kühn W. 47980
Kühnhold R. 48626 П
Kukki É. 46229
Kumler W. D. 47819
Kunda V. 47371 П
Kunii D. 47008
Kuniyoshi I. 46795, 46796
Kunreuther F. 47685 П
Kunstman R. W. 46035
Kunzé W. 47831 П
Kuramochi Y. 48524
Kuroda P. K. 45848
Kuroda T. 47459, 47460
Kuroki N. 49091
Kurosawa T. 45859
Kürth R. 47050 П
Kurth V. 46510
Kurtz O'D. L. 48462
Kushima I. 45819, 47348
Kuyama S. 46975, 46976
Kvapil M. 46425
Kwan Teh-shu 48090
Kynaston W. 45655

L

Laaks T. T. M. 47954 П
Labensky A. S. 47766
Labhart H. 45684
Lach V. 47613
Lacher J. R. 45895
Ladanyi K. 45611
Laidler K. J. 46045
Lakatos B. 45873
Lakshminarayana G. 49130
Lambert M. 45722
Landquist N. 49126 П
Lanet J. 46940
Lang A. R. 45743
Lange I. 47261
Langer W. 47589
Langlet J. H. 48545
Lanning W. C. 48162 П
Larach S. 45810
Larsen P. J. 48906
Larson T. E. 47189
Larsson L. 46596
Lassandoro Pepe T. 48299
Laubengayer A. W. 46220
Lauchner J. H. 47576
Lauer L. R. 47640
Laurenc P. S. 47172
Laurent P. 46562
Laurent T. C. 49164, 49165
Lautsch W. 46963
La Vecchia A. 45733
Laviron E. 46474
Lawn R. J. 48865 П
Lawrence R. V. 48252
Lawrence W. G. 47502
Lawson D. I. 47257
Lazarus D. 45756
Lazzarini P. 48546
Lazzarini Pec'kolt O. 47767
Leask R. A. 49012, 49013
Leautier J. 48701
Lebeis E. H. 48178 П
Leben C. 47898
Lebok F. 48748
Lebreton P. A. 48409
Ledwith A. 46032
Lee J. A. 47789
Lee L. L. 45588
Leeman J. N. J. 48029 П
Leesemann C. J. G. 48167 П
Lefevre M. 47344
Legal M. 45854
Legrand A. 47233
Legvold S. 45824
Lehman D. F. 49031
Lehman J. A. 47164
Lehotai L. 45644
Leicester J. 47972
Leicht G. 49196
Leidheiser H. 47117
Leister H. 46859
Leland H. L. 48111
Leleu C. 47571
Lengyel B. 46830
Lengyel P. 48991
Lenk W. 46977
Lennarz W. J. 47189
Leo R. 46381
Leonard A. B. 48154 П
Leonard O. A. 47891
Leprince-Ringuet R. 48701
Le Roux P. 47995
Lesek F. 46514
Lesse P. 46534
Lester R. H. 47002
Letort M. 45984
Leung Y. C. 45740
Leveau M. 49058, 49072
Levengood W. C. 47582 П
Levey M. 45533
Levi H. W. 46187
Levin H. 49113
Levinson D. W. 45932
Levis W. W. 47707 П
Levy B. 46163
Levy L. W. 47875
Lewis C. J. 47229
Lewis D. W. 48784 П
Lewis G. W. 47587
Lewis T. J. 45838
Lewis W. 48136 П
Lewis W. D. 46564
Ley K. 46625
Lhotsky A. 48400
Liang Shu-chuan 46418
Liberti A. 46463
Liebold G. 46389
Liefde W. C. 48706
Lien A. P. 48176 П
Lieser K. H. 45944, 46244
Lifson H. 46176
Lifson S. 46176
Lightfoot E. N. 46157
Li Kun 48058
Limmer G. 46492
Linch A. L. 47288
Lincoln G. J. 48410
Linder S. 46880
Lindqvist L. 46530
Lindner H. J. 47542 П
Lindroth A. 46337
Ling R. 48826
Linious W. 48616
Linnell R. H. 46790
Linnell W. H. 46686
Lin Te-hou 49220
Lin Wei Cheng 47371 П
Lipkin D. 46970
Lipp M. 46778
Lippncott S. B. 48201 П
Lipschultz M. 48674 П
Lipsett F. R. 45782
Lisboa B. P. 46472
Li Shih-wei 49220
Liteanu C. 46433
Litherland A. E. 45589
Littlejohn A. C. 45696
Livingston G. E. 48541
Li Yu-wei 49220
Lloyd W. E. 48661 П
Löfgren N. 46718
Lollar R. M. 49141
Lolli L. 46817
Lombardino J. G. 4678
Long C. T. 46779
Long F. A. 45996, 46232
Longley R. I. 48764 П
Longuet-Higgins H. C. 45577
Longworth W. R. 45957
Loo L. G. W. 48551
Looker J. H. 46696
Loon J. 48834
Lorenz G. 45933
Lorenzelli V. 45672

Lovett R. N. 48172 П
Löwenstein L. 47487
Lubowe I. I. 47933
Lucas H. F. 46523
Lucas R. H. 48497
Luce W. A. 47139
Lück H. 48461
Lücke E. 46638, 46672
Ludke H. T. 48835
Ludwicka A. 46406
Ludwig J. 47237
Ludwig W. 45780
Ludwig W. 48494
Lueck B. F. 47234
Lueck C. H. 46412
Luijpen A. F. M. G. 48600
Lukas V. P. 47241
Luks D. W. 47530
Lunche R. G. 47285
Lund E. 46052
Lundby A. 45597
Luther H. 48100
Lutz R. E. 46752
Lyijynen F. 48795 П
Lynch D. L. 46310
Lynch M. A. 47719 П

M

McArthur C. K. 47308
McAteer J. H. 48185 П
McBee E. T. 47710 П
McCarter J. A. 46493
McCarthy A. G. 48649 П
McCarthy L. J. 49234, 49235
Mc Caulay D. A. 48176 П
McClellan P. P. 47695 П
McCliment E. 45688
McClung E. E. 47228
McClure J. W. 45813
McConnell H. M. 45686
McCormick J. R. D. 46943
McCusker P. 46822
McDaniel J. E. 48119
McDonald H. J. 46160
Macdonald J. R. 46093
MacDonaugh E. 48311
McDonnell J. 48582
MacDougall D. O. 48089
McDuffee J. K. 47583 П
MacEwan D. M. C. 46149
McGauhey P. H. 42271
McGrath W. D. 46036
McHargue C. J. 46499
Machell G. 49238
Machleidt H. 46756—46758
Machu W. 47443
McIntire O. R. 49065
McKay H. A. C. 46078
McKeever C. H. 46671
KcKendell L. V. 46160
MacKenzie W. S. 46502
McKinley C. 47666
McKinney J. W. 49012, 49013
McKinnis A. C. 48085
McKinstry H. E. 46288
Mackiw V. N. 47371 П
McLafferty F. W. 46456
McLaughlin J. E. 47254
McLean A. M. 47034
MacLean C. 45682
Maclean S. M. 47889
McLeavy G. 49073
McLeold C. 47895
MacLeod G. M. 47083
MacMahon J. D. 48352 П
McMillan J. A. 46508
McMillan W. G. 46134
McTaggart K. 46268
Madai H. 47688 П
Maddock A. G. 46049
Maddock B. H. 48723
Mader W. J. 47808
Madrelle A. 47134
Maenhout-van der Vorst W. 45792
Magat E. E. 48955 П
Magnusson K. 47005
Magoffin J. E. 48342 П
Magot-Cuvry P. 45880
Magyar M. 46026
Mahan B. H. 46966
Mahlman H. A. 46047
Mahr C. 46535
Mailliet A. M. 46212
Maioli L. 46608
Mair B. J. 48058
Maj A. 48022
Maj J. 48975
Maki Y. 46860
Makin S. M. 46635
Makowski H. S. 46822
Malesiński W. 45905, 45924
Maletto M. 46371
Malhotra B. R. 47022
Malhotra O. P. 46457
Malkin T. 46950
Malkus Z. 48456
Mallison H. 47990
Malm C. J. 49045 П
Malowan L. S. 46410
Maly J. 47791
Manaka K. 46003
Manaka K. 48692
Mandelbaum A. S. 48114
Mandelkern L. 49183
Mandell L. 46773
Mandleberg C. K. 46553
Maneschi S. 47494
Mangini A. 45649
Mann F. G. 46233
Manneck H. 48324
Manns O. 47805
Manson D. 46716
Marboe E. C. 47550
Marchand A. 45699
Marchlewska-Szrajerowa J. 48974
Marciante A. 48105
Marcus F. R. 48560
Marcus O. 47263
Marcus R. A. 45667
Marden J. W. 47315 П
Marke N. 45803
Margot A. 47911 П
Margrave J. L. 45775, 45898
Mariella R. P. 46695
Marikovszky Z. 48300
Marion L. 46924, 46928
Marisic M. M. 48142 П
Markezich A. R. 49070
Markham R. 46970
Markovitz H. 49175
Marks R. H. 47212
Maros L. 46209
Marsch O. 47174
Marseille A. 45591
Marsh G. L. 48534
Marsh R. E. 45740
Marson L. M. 45601
Martani A. 46816
Martin A. E. 46311
Martin E. J. 47258
Martin R. J. L. 45989
Martin S. M. 48447 П
Martius C. 46937
Maruyama M. 46475
Marx E. L. 49105
Maryott A. A. 45694
Masaguer F. J. R. 46227
Mase H. 47496
Mashburn R. T. 49021
Mashiko Y. 45701
Mason R. B. 47418
Mason S. 48348 П
Mason S. G. 46065, 49016
Massaia M. 47669
Masarani E. 46753
Masters B. J. 45992
Mataga N. 45637
Matei I. 47735
Mateo J. L. 48696
Matheson G. L. 48762
Mathieson A. M. L. 46505
Matraś K. 45545 П
Matsen F. A. 45614, 45624
Matsuda S. 45889
Matsuda T. 47681
Matsui M. 46799
Matsumoto M. 49178
Matsumoto T. 46692
Matsumoto Y. 48024
Matsuura T. 46881
Matthews L. J. 47884
Matthias B. T. 45798, 45808
Mattock G. 46539
Maurel A. 47917
Mauri F. L. 47151
Mavity J. M. 47725 П
Maxon W. D. 48386
May W. G. 48762 П
Mayor Y. 48715
Mazumdar A. K. 49056
Mazzeno L. W. 49070
Medeanu V. 46433
Medlock R. S. 47084
Meeron E. 45872
Meguerian G. H. 48168 П
Mehrottra R. C. 46839
Meinhardt G. 46886
Mellander O. 46540
Melms F. 48949
Meloche V. W. 45775
Melville H. W. 49195
Mench J. W. 49046 П
Meng W. 47635
Menville R. L. 46563
Menzies A. C. 46557
Meoc A. Y. 45536
Mercea J. 46513
Mercea U. 46513
Merlin E. 46440, 46447
Merlo L. 49136
Merritt J. S. 45850
Mert O. 49096
Messina J. 48107
Messmer A. 46876
Mester L. 46876
Metall M. 48939
Metenier R. 48210 П, 48216 П
Metzdorff H. 48161 П
Meuli L. J. 47908 П
Meusel A. 48206 П
Meyer B. 46186
Meyer H. 47387
Meyer K. 46911
Meyer-Arendt J. 45641
Meyer-Jungnick W. 45901
Miasek M. 45748
Michael G. 48368
Michalska M. J. 46691
Michalski J. 46139
Micheel F. 46958
Michel G. F. 48409
Michel O. 48035 П
Micheli M. 47024
Michels A. 45608
Michelsson P. 46537
Mihul C. 45638
Mikawa H. 48980
Mikeš O. 46532
Mikeska L. A. 48201 П
Mikhailov 49131
Miller C. B. 47689 П
Miller C. E. 45808
Miller F. F. 48769 П
Miller J. 45614, 45624
Miller P. E. 47225
Miller R. C. 48094
Miller R. R. 45874
Miller R. R. 46471
Millett R. J. 45869
Mills I. M. 45661
Milner G. W. C. 46398
Minár S. 45731
Minarik E. 48421
Minor H. B. 48091
Min Szu-kwei 49198
Mirkov K. 48052
Mirone P. 45672
Mirza R. 46926
Mislow K. 46595
Miss A. 47777
Mitani M. 46799
Mitchell J. W. 46051
Mitchell W. S. 48836
Mitra A. K. 46878
Mitra S. C. 45815
Mitra S. K. 49112
Mitra S. P. 46164
Mitton R. G. 49142
Mituya A. 46101
Miyamoto S. 46174
Miyata H. 46368
Mizoguchi D. U. 45572
Moberly L. 48367
Mochalin V. B. 46635
Modena G. 46608
Modrzejewski K. 48964
Moesta H. 46131
Moffatt J. G. 46849, 46966
Mohamed K. 46759
Mohamed Ali Allam 46759
Mohamed Ali Fouda 48476
Möhler E. 49152 П
Mohorčič G. 49208
Möller H. 45714
Molnár D. 47202
Molnár I. 47762
Molstedt B. V. 48067
Momonoi M. 46835
Moncur G. 47217
Monstadt H. 47040
Montminy H. P. 48641 П
Montmory R. 45829
Montroll E. W. 45749
Monzini A. 47024
Moody D. P. 46899
Moody R. H. 47242
Mookherji A. 45814
Mooney M. 46170
Moore J. C. 45907
Moore J. E. 49061
Moore W. R. 49167
Morassutti Botta M. 47918
Morawetz H. 49221
Morcillo J. 46448
Morey G. W. 45929
Morgan W. Mc. G. 48892
Mori K. 46808
Morisawa K. 46818
Morita T. 45612
Morita Y. 46786
Morlin Z. 45781
Morozumi T. 47171
Morris R. C. 48198 П
Morrison J. A. 45867
Morse B. K. 46000
Morse M. P. 48856
Morway A. J. 48211 П
Moser J. F. 48067
Mosqueda-Suarez A. 48483
Moss H. V. 47219
Mossakowska E. 48292
Most S. 48329
Mosurski H. 48110
Motiuk K. 47934 П
Motoyama R. 46766—46770
Motz K. L. 46862
Motz R. J. 48512
Moulton R. W. 47041
Mousseron M. 46907
Mower H. F. 46957
Mozingo A. K. 49159 П
Mrstik A. V. 48118
Mückter H. 47834 П
Mueller H. F. 47189
Mühlpforte H. 48353
Muhs M. A. 48117
Mukaibo T. 47107
Müller E. 46625
Müller G. 48070
Müller J. 49147 К, 49148 К
Muller P. 49150 П

Müller W. 46022
Müller W. 49093
Muller W. H. 46943
Müller-Bastgen G. 47868
Müllerova Z. D. 48592
Munday J. S. 45671
Mundel A. 47540
Münster A. 47361 П
Münzel H. 45592
Muramatsu T. 47123
Murata A. 46367
Murata K. 48940
Murawski H. 48531
Murphree E. V. 48155 П
Murthi K. V. S. 49138
Murthy H. P. S. 48066
Musante C. 46751, 46788
Müser H. A. 45804
Mustajoki A. 45878, 45879
Muttart L. E. 46265
Myer Y. P. 46143
Myers H. C. 48172 П
Myhill A. R. 47970, 47987

N

Naehring E. 48377 П
Naeser G. 46168
Nagai S. 47346
Nagakura S. 45645
Nagano H. 47186
Nagao H. 49204—49206
Nagaoka S. 46799
Nagarajan K. 46803
Nagata C. 45617
Nagel L. 49093
Nagel R. 47045
Nagura T. 45626
Nagy I. 47063, 47064
Naik R. M. 46760, 46761
Naito H. 46393
Naito K. 45665
Najer H. 46812
Nakai Y. 45791
Nakajima M. 47038
Nakamatsu H. 48610
Nakanishi S. 46169, 46857
Nakayama S. 48818
Namiki H. 46339
Namysłowski S. 48343 П
Nánási P. 46478
Nancollas G. H. 45915
Naqvi S. I. H. 45784
Naryshkina T. I. 48088
Nascimento R. 47767
Nash N. H. 48504
Nath A. 45864
Nattrass R. 49100
Naves Y. R. 47941 П, 47942 П
Nayudamma Y. 49130
Nazarov I. N. 46635
Nazarova D. V. 46635
Nazarova I. I. 46636
Nazelle M. B. 48419
Neal C. E. 48556
Neale S. M. 49075
Nebbia G. 46875
Nechvatal A. 46901
Neelakantan L. 46787
Nee Yin-haw 46450
Neipp L. 46942
Nelson H. W. 48098
Nelson M. F. 47938
Nelson R. A. 48393
Nenitzescu C. D. 46598
Nester R. G. 46577 П
Nesvadba L. 48363
Neugebauer J. 45882
Neuhaus D. P. 47510
Neumoyer C. R. 47909 П
Newby A. B. 48086
Newnham I. E. 46190
Ney W. O. 48780 П
Nichols J. 48767 П
Niclause M. 45984
Nicod J. L. 47276
Nicolas H. 48864 П
Nicolescu J. V. 47682
Niebergall W. 47012
Niedenzu K. 46192
Niederhauser I. P. 49079
Nielsen A. T. 45648, 45651
Nielsen J. R. 45660
Nielsen S. 46594
Nielsen V. H. 48566
Niemann C. 46957
Niemiadomski H. 48292
Niggli E. 46294
Niimi Y. 47186
Niles T. M. 47193
Nishimura S. 46766—46770
Nishioka A. 49188
Nitsche R. 47366 П
Nittinger K. H. 49123 П
Nivard R. J. F. 46599
Nixon A. C. 48091, 48174 П
Nobles W. L. 47789
Noda H. 47123
Noguchi S. 48320
Nokihara E. 49234
Noling A. W. 48436
Nomura H. 46797
Nomura S. 48006
Nonowa D. C. 46382
Norman R. O. C. 46612, 46613
Norrish R. G. W. 46036
Novak N. 46470
Novikov S. S. 48088
Nový K. 46514
Nowak G. A. 47924
Nowotny H. 45710
Nugent E. A. 47311
Nutt H. V. 48096
Nylander R. 46240

O

O'Brien J. H. 48436
Obrocki E. 47932
Ochiai E. 46794—46798
O'Connell R. A. 49061
Oda R. 46820
Odzinska W. 48295
Oehlmann F. 46375
Oehme F. 45693, 45961
Oelkers H. A. 47751
Oertel G. W. 46961
Oetzel L. I. 46416
Offenhauer R. D. 48094
Ogawa T. 45677
Ogawa T. 46484
Ogihara T. 48940
Ogura H. 46891
O'Hara M. 45787
Ohashi S. 46473
Ohba A. 45958
Ohta A. 46797
Ohtani N. 47112
Ohyama T. 45958
Ohyanagi Y. 49178
Ojha V. N. 48284
Oka Y. 46818
Okabe T. 47342
Okamoto G. 47171
Okamoto S. 47138, 47416
Okanishi T. 46909
Okawara R. 49223
Oki M. 46700
Okkerse B. 45756
Oliveira Meditsch J. 46400
Olney H. O. 46310
Olsen A. L. 46491
O'Neill J. J. 47963 П
Onodera K. 46874
Oom B. 49185
Ootani N. 47125
Opari A. 47795
Oprescu G. 48965, 48979
Oriani R. A. 45688
Origoni V. E. 46943
Orr A. H. 46776
Orris L. 47935
Orthner L. 47731 П
Osborn C. L. 46741
Ose J. 46766—46770
Oshima T. 47038
Osmalov J. S. 47555
Osmond W. P. 45823
Ostrowski H. J. 48989
Osugi K. 46980
Otani S. 46010
Otsubo Y. 47147
Otsuka M. 45626
Ottaway H. M. 47241
Ötvös L. 45707
Ouchi S. 49213, 49214
Oue K. 46346
Ouellet C. 45971
Overberger C. G. 46780
Overend W. G. 46119
Owa M. 47037
Owada K. 48320
Owades J. L. 48401
Owen C. H. 48149 П
Oxendine J. R. 46529
Ozaki T. 46428
Ozawa T. 46799

P

Pabst A. C. 47265
Pace E. L. 46138
Paczkowski G. 46641
Padovani C. 48081
Pádr Z. 47812
Paersch E. 49048 П
Paix F. 47621
Páll I. 48893
Pallos J. L. 49128 П
Palmer K. H. 46928
Pande K. C. 46839
Pankratz H. J. 47062 П
Pannaria F. 45544
Pannetier G. 45976
Papini G. 47298
Papsdorf W. 48616
Paradies A. M. 46934
Parisi G. 46781
Parisot J. 47158
Park H. F. 48777 П
Park J. D. 45895
Parker P. 48097
Parker P. M. 45674
Parry R. W. 46201
Parry R. W. 46202, 46217
Parsons R. 48408
Parsons T. D. 46823
Partridge S. M. 46165
Parts L. 45668
Pascal M. 46815
Paschall E. F. 48382 П
Pasichowa B. 47765
Pastonesi G. 47028, 48704
Patakoot V. 46705
Patchen F. D. 47605
Patterson R. L. 46256
Paul E. B. 45589
Paul R. 46944, 46945
Paul R. C. 46076
Paul R. K. 47861
Paulech J. 45955, 46561
Pawlikovski S. 47157
Pawłowski H. 47046
Payne G. B. 46669, 47901 П
Peacocke A. R. 46119
Peakall D. B. 46144
Pearman B. V. 47231
Pearson F. J. 46063
Pearson G. 46528
Pearson W. B. 46183
Pechukas A. 48911 П, 48912 П
Pedersen C. J. 46979
Pedersen K. 48520
Peerman D. 48826
Peers A. M. 46165
Pektor V. 49147 К, 49148 К
Pell E. M. 45931
Pellizzer R. 46267
Penco A. M. 46278
Pensa P. 47513
Pentz L. 48519
Pepin-Donat C. 46386
Percheron F. 46915
Perebaskine V. 48115
Perey M. 45865
Perju C. 48415
Perlin A. S. 46878
Perlné Molnár I. 46403
Pernot R. 48654
Perpar M. 46470
Perrrault G. 45709
Perrin T. S. 49156 П
Perry G. S. 49071
Perti O. N. 46884
Perti S. L. 47869
Petau E. 47301 П
Peter M. 49080
Petermann A. 47620
Peters 47297
Peterson W. H. 48213 П
Peticolas W. L. 46130
Petit G. 45877
Peto F. 47914 П
Petránek J. 46452
Petrick T. M. 48913 П
Petro J. 47772
Petro A. J. 45692
Petrolo J. 45818
Pettit R. 46609
Petzold A. 47261, 47492
Petzold H. 47704 П
Pfeifer S. 47805
Pfeil E. 48365
Pflugmacher A. 46224
Philibert J. 45934
Philippoff W. 49174
Phillips B. 46637
Phillips J. G. 45633
Phillips J. W. 47973
Phillips N. R. 47204
Philofsky H. M. 48784 П
Piasek Z. 48343 П
Piazza J. L. 47960 П
Picard M. 47885
Pickett E. E. 46369
Pien J. 48557
Pieper H. 48870 П
Pierce O. R. 47710 П
Piering G. 48275 П
Pierling H. 49069
Pietz P. 48552
Pile A. 47296
Pimentel G. C. 45967
Pineo M. B. 48998
Pines H. 47686 П
Pinner S. H. 47305
Pinsolle G. 48274 П
Pinte M. le Ch. 49064
Pinto de Figueiredo A. 47767
Piontelli R. 46085
Piozzi F. 46893
Pirani R. 46284
Pirie J. M. 47326
Pischinger E. 47335
Pitt H. M. 46633
Pittman W. C. 47529
Plachecki J. 48866 П
Planje C. 47501
Plantie J. 47944 П
Plate W. 47120
Platzer N. 47399
Plejewski R. 47306
Plesch P. H. 45925
Plesník S. 49096
Pleuss H. E. 48920 П
Plueddemann E. P. 47713 П
Pocker Y. 45996
Podstata J. 46737
Pohl H. 46560
Pöhm M. 46483
Pokorny O. S. 47059 П
Polak F. 48446 П
Polanský A. 46992
Pollach R. 49001
Pollo I. 47157
Pomeroy C. D. 49142
Pondy P. R. 45666
Pontius R. B. 46058
Poole B. A. 47225
Poole W. D. 47482 П

Pop V. 45638
Popescu A. 47682
Popkin A. H. 48201 П
Pople J. A. 45685
Popoff A. 48710
Popovic B. 47981
Porath J. 48549
Poroshin K. T. 46965
Porter R. B. 48678 П
Poshkus A. 46842
Pospišil J. 46689
Potier A. 45946
Potier J. 45946
Potier J. P. 48666 П
Poussardin R. 46408
Powell A. D. G. 48410
Power E. A. 45613
Prakash D. 46164
Prändl O. 48595
Preiser H. S. 47168
Preisler E. 46402
Preiss S. 48035 П
Prelog V. 46595, 46597, 46942
Press J. J. 48951 К
Preuss E. E. 46531
Prialnic A. 47777
Price C. C. 46698
Price J. W. 46445
Prietzschk A. 45742
Přikryl J. 45731
Prill E. J. 46647
Priss L. S. 49189
Pro M. J. 48393
Prober M. 47712 П
Procházka V. 47976
Prosser F. W. 45588
Pruy H. 47562
Przybylowicz E. P. 46423
Puebla Torres S. 47764
Pujebet G. 47858
Pullman A. 45615
Pullman B. 45615
Pullman J. C. 48678 П
Pummerer R. 46664
Puri B. R. 46143
Puri R. P. 46030
Püschner H. 46704
Puskas M. 46478
Putnam S. T. 49021
Pyrenas A. 48298

Q

Quilico A. 46813, 46893
Quiram E. R. 48119

R

Räämet E. 48251
Rabideau S. W. 45991
Rabinovitz E. 48250
Raccagni S. 48336
Radell J. 46565
Radhakrishnamurthy B. 49240
Rae H. K. 46553
Rafter T. A. 46255
Raja Rao M. 45960
Rakavy G. 45586
Rall H. T. 46465
Ramachandran B. V. 46951
Ramaiah N. A. 45994
Rammler E. 47982, 48015
Ramondetti A. 49136
Ramsden H. E. 47721 П
Rankoff G. 48286
Rao B. S. 46397
Rao M. N. 45908, 46397
Rao M. R. 47679
Rao V. N. K. 45908
Rasch R. 47528
Rasor N. S. 45763
Rast K. 46525
Rastogi R. C. 46884
Rath H. 47696 П
Rath H. 49123 П
Rau W. 48277 П
Raub E. 47120
Raud H. 48251
Rauner L. A. 48782 П
Rausch M. 46861
Rayne J. A. 45876
Read C. L. 48177 П
Read H. J. 45753
Reamer T. E. 48224 П
Reaves B. M. 47232
Reese K. M. 47350
Reese R. B. 48562
Reeskamp C. J. 48516
Reeve R. 46311
Reeves R. E. 46871
Rehfeld K. 46067
Rehm C. R. 47808
Reichel I. 48893
Reichenthal J. 46943
Reichert R. 46372
Reichle A. 47303 П
Reichner K. 49157 П
Reid J. D. 49047 П, 49052, 49053, 49070
Reidel J. C. 48074
Reidlinger R. 46020
Reifschneider W. 46690
Reimer L. 45820
Reinhard R. M. 49047 П, 49052, 49070
Reinheimer J. D. 46859
Reinke W. H. E. 48294
Reiser P. L. 46455
Reish D. J. 47192
Reissmann T. L. 48767 П
Reitsma J. 47892
Reitz J. R. 45752
Reitzer S. S. 47762
Remeika J. P. 45808
Remter D. O. 48163 П
Renfrew Sr. A. 48697
Repokis H. 49127 П
Reusser P. 46942
Reuter B. 46187
Reynolds C. A. 46528
Reynolds T. M. 48526
Reynolds W. B. 48761 П
Rhyner P. 47738 П
Ricca G. 48288
Ricci A. 46726
Rice F. O. 45980
Richards G. N. 49237, 49238
Richardson M. J. 45928
Richter G. 48323
Rick 47295
Ried W. 46665
Riehl L. A. 47867
Riehm H. 36262
Rieke J. K. 45777
Riener E. F. 47700 П
Riese W. 48996
Riesenfeld F. C. 48189 П
Riesenfeld W. B. 45835
Riester O. 47956 П
Rigamonti R. 46639
Rigbi M. 45957
Rigby W. 46899, 46900
Rigler F. H. 46340
Riley M. W. 48705
Rinehart K. L. 46862
Ringe J. P. 46922, 46923
Ringel S. J. 47905 П
Riniker B. 45690
Riniker B. 46960
Riniker R. 45690
Rintelen H. 47956 П
Rio A. 47600
Risaliti A. 46817
Ritchie P. D. 47034
Rittel W. 46960
Ritter D. M. 46823
Ritter U. 48314
Ríus R. 45962
Rivière M. 47073
Rivlin J. 46653
Rivoira F. 47087, 47669
Robbins S. 48809 П
Roberts C. W. 47457
Roberts D. E. 49183
Roberts E. McC. 48252
Roberts J. B. 49059
Roberts J. E. 46220
Roberts M. H. 46200
Robertson A. A. 49016
Robertson J. A. 47692 П
Robertson W. D. 47121
Robins J. 45650
Robinson F. A. 47877
Robinson F. E. 46552
Robinson G. C. 47506
Robinson G. W. 45675
Robinson J. R. 46775
Robinson T. 49099
Robison S. B. 48909 П
Rochas P. 49064
Rochow E. G. 45623
Rockoff J. 48921 П
Roebuck A. H. 47128
Roger W. F. 49090
Rogers L. B. 46423, 46467
Rohrmann I. 46224
Rojas S. 47793
Roland C. T. 48665 П
Rolsten R. F. 45720, 46193
Romanov L. M. 49212
Rona E. 45861
Ronzio A. R. 46458
Rooij C. 48521
Rose A. 47067
Rose A. J. 46500
Rose G. S. 45867
Rose H. E. 47044
Rosen M. J. 46453
Rosenberg H. 46861
Rosenberger N. A. 48982
Rosnati V. 46704
Ross S. D. 47465 П
Rossini A. 48854
Rossini F. D. 48058
Rost A. 47197
Rostoker W. 45932
Roth B. 47832 П
Roth J. F. 46006
Rothe M. 48485
Rothemann K. 47928
Rouanet C. 49151 П
Roulston K. I. 45784
Rovesti P. 47919
Rowe R. G. 48793 П
Rowland T. J. 45839
Rowlinson J. S. 45928
Roy D. M. 45943
Roy J. C. 45850
Roy L. P. 45850
Roy M. M. 47975
Roy R. 45943, 47495
Roy T. K. 47371 П
Rozdział P. 46379
Ruark C. S. 47204
Ruderman J. W. 47300
Rudnicki R. 46238
Rudolph L. 48949
Rüegg R. 47738 П
Ruh R. P. 47690 П
Rundqvist S. 45719
Runge F. 49210
Runk R. H. 48809 П
Rupp W. 47743 П
Ruschenberg E. 47391 П
Ruscior C. 45638
Rushbrooke G. S. 46063
Rusnac D. 48417
Russell E. J. 47694 П
Russell G. I. 47167
Rusterholz W. E. 48849
Rusznák I. 49173
Ruther W. E. 47142
Růžička J. 48307
Ruzzier L. 45649
Rybnikár F. 49222
Ryce S. A. 46548
Ryckman D. W. 47220
Ryhage R. 46459
Ryker D. W. 47330 П

S

Saba W. G. 45875
Sabatier G. 46266
Sabatier J. L. 48008
Sacchi F. 47422
Sachs 48831
Sachs A. P. 48108
Sadkow A. S. 46929
El-Sadr M. M. 46654
Saewert H. E. 48660 П
Saha N. N. 46898
Saha P. K. 49075
Sahama T. G. 45736
Saijo Y. 46331
Saito S. 46762
Sakai S. 47342
Sakiyama M. 49223
Sakuda H. 48598
Sakurada I. 49184, 49201
Sakurai H. 48816, 48818
Salah Mahamed Abdel Dayem Zayed 46771
Salemink C. A. 46974
Saller W. 48425
Salomon G. 45579
Salsburg Z. W. 46007
Salt F. W. 47136, 47483 П
Salzberg H. K. 49159 П
Salzmann L. 48197 П
Salzmann O. 47818
Samaniego J. A. 48083
Sambandam P. T. 45657
Sambeth J. 46192
Samuel R. L. 47175
Samuelson O. 49171
Sanada Y. 47493
Sander H. 46931
Sanders R. K. 47146
Sandhu S. S. 46076
Sandler S. 46476
Sanford P. L. 47476 П
Sano H. 46732
Šantrůček P. 46327
Sarbach D. V. 48918 П
Sarc-Lahodny O. 47170
Saro W. 48484
Sarrut F. 48825
Saruta N. 47270
Sasaki K. 46112
Sasin G. S. 46661
Sastry A. V. R. 46273
Sasvári K. 45882
Sato K. 46766—46770
Sato K. 48980
Sato T. 46700
Sato T. 47327
Satoda I. 46808
Sauchelli V. 47378
Sauer J. A. 49186
Sauer J. C. 46659
Saukaitis A. J. 47702 П
Saunders D. J. 47355 П
Saurel J. 45834
Savill N. G. 49232
Savur G. R. 48370
Sawada Y. 47125
Sawajima T. 47348
Sawamura H. 47146
Sawicki E. 46471
Sawicki J. 45594
Sawyer C. N. 47220
Sawyer R. E. 48906
Sax K. J. 46896
Sbrolli P. L. 49196
Šćavničar S. 46266
Schabel J. 49123 П
Schächter O. 47376
Schaeffer P. R. 46661
Schardt A. W. 45847
Scharmann A. 45635
Schefer W. 49097
Schenck G. O. 46044
Schenck H. 45935
Scherrer R. A. 46892
Scheunert A. 47771
Schierbaum F. 48584
Schiffer J. P. 45588
Schild E. 48407
Schildknecht C. E. 49209
Schindler H. 48050 П
Schirren C. 48901
Schissler D. O. 46035
Schleede A. 45789
Schleicher H. W. 47361 П

Schliephake D. 48378 П
Schlier C. 45582
Schlittler E. 46935
Schlosser E. 45583
Schmahl N. C. 45935
Schmeidl K. 46948
Schmeisser M. 46197, 46206, 46210
Schmelzer L. L. 47282
Schmid E. D. 45663
Schmidhuber W. 46625
Schmidt 48113
Schmidt A. C. 47287
Schmidt H. R. 46015
Schmidt J. 48048 П
Schmidt O. 47029
Schmidt W. 48893
Schmuckal R. P. 48902
Schnieder A. 48205 П
Schneider C. 47060 П
Schneider G. 48407
Schneider H. 47280
Schneider H. 47849 П
Schneider K. 48555
Schneider W. G. 45685
Schnieewind A. P. 48233
Schnitzer M. 46307
Schnyder W. 48459
Schöber G. 46115, 46120
Schoch W. 49041 К
Schoeffel E. W. 49049 П
Schoen W. F. 48118
Schofiel K. 46805
Schoknecht G. 45715
Scholl W. 46262
Scholz W. 46168
Schomaker V. 45629
Schönberger C. 46640
Schönpflug E. 49087
Schöntag A. 46353
Schoppmeyer W. 48617
Schoumatoff N. 49016
Schrader G. 47902 П
Schrader R. 45825
Schrader W. 48753 К
Schreiber H. 47777
Schreiber K. 46932
Schreiner P. 48679 П
Schröder E. 48689
Schröder H. 47584 П
Schubert H. 47940 П
Schubert W. M. 45650
Schukina M. N. 47747
Schulek E. 46209, 46217
Schulse H. E. 47243
Schulte K. E. 46641
Schultz D. R. 46201, 46202, 46217
Schultze D. 46022
Schulz A. 48496
Schulz M. E. 48650 П
Schulz R. C. 49197
Schulze H. 48314
Schulzen H. 49107
Schumacher H. J. 45983
Schütz A. 46534
Schuyer J. 47971
Schwab G. M. 46022
Schwabe K. 46543
Schwandt R. 48368
Schwarz F. 47647
Schwarz H. 47931
Schwarz K. 46454
Schwarz R. 48807 П
Schwarz W. 48839
Schweigert B. S. 48585
Schweisheimer W. 47922
Schweitzer O. 48200 П
Schwendeman R. H. 45630
Schwyzer R. 46960
Scott G. D. 45754
Scott J. W. Ir 48037 П
Scott Blair G. W. 46518, 48583
Scrivens D. B. 48972
Seagran H. L. 48605
Seal J. F. 49054, 49055
Searles S. 46610
Sears P. G. 46086
Seay W. A. 46305
Seelig H. S. 48156 П
Seghezzi H. D. 45936, 46014
Segre A. 46781
Segura R. 48392
Seiwert R. 45780
Selberg H. L. 46008
Sellet L. 48778 П
Sementsov A. 45549
Semonsky M. 46917
Senio P. 45723
Sen Sarma K. P. 46404
Sephton H. H. 49237
Serenius R. S. 48984
Sergeant G. A. 46027
Serini G. 47024
Seth G. L. 47249
Setterholm V. C. 49036
Severa J. 48307
Severin M. 48405
Seymour C. J. 47285
Shaffer F. N. 47383 П
Shankar J. 45864
Shanley E. S. 47100 П
Shanley J. J. 47671
Shapiro L. 48690
Sharma M. I. D. 47863
Sharma P. G. 48284
Sharpless N. E. 45671
Sha Shih-yen 47809
Shaw F. R. 47881
Sheard D. R. 49200
Shehab S. K. 46654
Shelanski M. V. 48329
Shelton J. H. 48523
Shenefelt R. D. 47870
Shepherd W. G. 46048
Sheridan W. F. 45975
Shewan J. M. 48599
Shields D. J. 48192 П
Shigeno H. 47163
Shiio H. 46069
Shima Y. 47026
Shimoaka A. 46909
Shimodaira S. 47125
Shimoizaka J. 45958
Shinriki K. 46185
Shirai K. 46107
Shiras R. N. 48174 П
Shirotsuka T. 47026
Shishido S. 49177
Shobe H. E. 47055 П
Shore S. G. 46201
Shostekovsky M. F. 49225
Sicilano J. 48530
Siebert C. L. 47236
Siecke W. 47320 П
Siemes W. 47006
Sierra J. N. 47897
Siewierska S. 48945
Siewierski J. 47253
Sigler P. B 45992
Sikora S. 47377
Sikorski B. 48343 П
Sikorski L. 48604
Sillén L. C. 47250
Silva F. da 46562
Silverman M. B. 46823
Šimek I. 48711
Simenauer A. 48195 П
Simms B. B. 48915 П
Simon M. 48079
Simon W. 46545
Simoncini A. 49143
Simpson D. W. 47057 П
Simpson G. J. 47204
Singer E. 46033
Singh B. 45595
Singh B. K. 46584, 46585
Singh E. J. 46366
Singh M. M. 48978
Singh R. 48066
Sing Sow Si-Hoe 46616
Sinn H. 45620
Sippel A. 4894, 49067
Siragusa J. M. 47788
Sirokmán F. 45707
Sirtoli M. 48720
Sisley J. P. 47927
Siwek K. 48247
Skeip C. 47936
Skinner W. A. 46645
Skupiński S. 47545 П
Slater C. A. 46978
Slomp G. 46629
Slover J. W. 48149 П
Smallman C. R. 46527
Smart C. F. 47479 П
Smedberg G. E. 48999
Smialowski M. 47116
Smidt J. 46664
Smith A. W. 45763, 45764
Smith C. W. 46669, 47901 П
Smith E. W. 47339 П
Smith G. E. P. 46853
Smith H. E. 46883
Smith H. J. 46686
Smith J. A. 46352
Smith J. B. 46119
Smith J. W. 45696
Smith K. C. A. 45745
Smith K. W. 47529
Smith L. L. 46943
Smith R. F. 48764 П
Smith W. C. 48909 П
Smith W. H. 46439
Smith W. M. F. 46071
Smyth C. P. 45692
Snead J. 48107
Šnobl D. 46438
Snyder E. C. 48380 П
Soares Coutinho W. 47797
Sobue H. 48943
Soda T. 47163
Soday F. J. 48926
Soffer M. D. 46887
Söhn G. 48554
Sokołowski Z. 48343 П
Soldi A. 47814
Solé J. 45962
Solerio A. 46361 К
Solodar W. E. 46708
Solomon A. 47777
Sommer L. H. 48221 П
Sommers H. A. 47398
Sondheimer F. 46674—46676
Sone Y. 49184
Sönnerskog S. 46611
Soong Yung-juei 48090
Sorgato I. 45887, 45888
Sosiński J. 47595
Soundararajan S. 45999
Soviani P. 48820
Soyck W. 47511
Spacu P. 46480, 46481, 46485
Spannuth H. T. 48863 П
Sparks W. J. 48885
Speakes C. C. 49119 П
Speecke A. 46394
Spees A. H. 46528
Spencer K. A. 47166
Spendlove M. J. 45897
Speranţă C. 48061
Spěvák A. 46452
Spicher G. 48476
Spickett R. C W. 47857
Spiecker O. 47289
Spiegler L. 47313 П
Spies H. 48727
Spiridonescu V. 46485
Spracklen S. B. 46544
Sproule L. W. 48204 П
Spurný Z. 46522
Srbek J. 48830
Sribney M. 48585
Srinivasan V. R. 49240
Srivastava D. D. 47880
Stadler P. A. 46901
Stahl E. 47320 П
Staliński B. 45816
Stallworthy E. A. 46987
Stalter N. J. 48999
Stamberger P. 45552
Stanbridge H. H. 47222
Stančić B. M. 46081
Stanciu N. 47785, 47795
Stănescu D. 46434
Stannett V. 49029
Staples M. L. 49115
Starcher P. S. 46637
Stark L. 47816
Starkey T. V. 46993
Stasiński W. 49034
Stastny F. 48804 П
Steadly H. 45650
Stebleton L. F. 48815
Steenberg B. 48232
Stefanović R. 48525
Stegmüller L. 47503
Stein A. 47285
Steinegger P. 47878
Steinhauff F. P. 47183 П
Steinheuer I. 46778
Steinlechner E. 47716 П
Stejskal J. 47794
Stejskal Z. 47798
Stempel G. 46999
Stender W. 46920
Stengel L. A. 47380 П
Stenhagen E. 46459, 46540
Stepanoff A. J. 47048
Stepath J. 47586
Steppan H. 46617
Sternberg M. 47777
Sterrett K. F. 45875, 46524
Stevels J. M. 45758
Stevenson H. A. 47906 П
Stewart D. 47938
Stewart D. S. 45734
Stewart J. 48185 П
Stierli R. 48733
Stock J. T. 46555
Stoesser K. 48321
Stohlmann H. 46720
Stöhr R. 48679 П
Stone A. 49163
Stone R. 47221
Stone W. G. 45860
Stones T. 47218
Storck J. 46415
Stout T. M. 47068
Stranski I. N. 45903
Straub R. 46989
Strause M. B. 48639 П
Strauß W. 47698 П
Streck C. 49122 П
Streil C. 46427
Strella S. 48688
Streng A. G. 46009
Strickland G. 46566
Stringer R. F. 48119
Strobel A. F. 47740 П
Strong E. 47156
Stroot J. P. 45597
Stross F. H. 46896, 48213 П
Stuart A. P. 47390 П
Stuchlik P. 48719
Studenic A. 49153 П
Stueckelberg E. C. G. 45598
Sturm B. 47095
Sturtz H. 46576 П
Subrahmanyam S. V. 45769
Suchet J. 47512
Suda K. 46181
Suda M. 48236
Suddaby A. 45985
Suekane M. 47259
Sugawa T. 46981
Sugawara K. 46393
Sugden T. M. 45678
Sugimoto N. 46801
Sugino K. 46107, 47681
Sula B. 47976
Sullivan F. A. V. 4891[illegible]
Sumerford S. D. 48193 П
Summerbell R. K. 46763

Suñé Arbussá J. M. 47939
Sunner S. 45891
Suskind R. R. 48330, 48335
Sutherland D. J. 47881
Suzuki A. 49003
Suzuki M. 46121
Suzuki N. 46835
Suzuoka T. 45800
Šváb A. 46719, 46735
Švabenský O. 48535
Sverak J. 46455
Swami D. R. 45908
Swann M. H. 48851, 48852
Sweeney G. A. 46764
Swickard E. O. 47098 П
Świętosławski W. 45936
Swindells J. F. 48104
Swodenk W. 46955
Sy M. 46702
Sykes M. F. 45711
Sytina E. N. 49242
Szabo A. 45855
Szabó A. 45855
Szabo G. 47763
Szabó Z. 46011
Szabolcs L. 47800
Szántay C. 46701, 46802
Szarvas P. 46229
Szász G. 46399
Szczepanik R. 47991
Szekely I. J. 47819
Székely T. 46830
Szulminski I. 47646

T

Tabor D. 48102
Tabor W. 47403
Taborsy R. G. 46952
Tabuchi S. 47341
Taguchi T. 46588
Tahori A. S. 47862
Tajima O. 47145
Takahashi G. 49201
Takahashi I. 45677
Takahashi M. 46091, 48943
Takahashi T. 47392
Takahashi U. 49223
Takaishi T. 46133, 46135, 46136
Takamura K. 46902
Takasaki C. 48980
Takayama Y. 46473
Takeda K. 46909
Takei T. 47152
Takemoto N. 46368
Takeshita T. 48837
Takman B. 46718
Talcott F. L. 48738
Tallant J. D. 49110
Talley S. K. 48199 П
Talvio O. 47628
Tamoto K. 48601
Tamura T. 46975, 46976
Tanaka J. 45645
Tanaka K. 46656
Tanaka T. 46762, 46801
Tanaka T. 48837
Tănăsescu I. 46709
Tandon R. K. 48360
Tang Au-chih 49220
Tanida H. 46798
Tanii S. 47460
Tannenberger H. 46072
Tao Duenn 47802
Tarasiejska Z. 46872
Tarnick U. 46126
Tassinari A. 48589
Tatchell A. R. 46978
Tate B. E. 46586
Tatlow J. C. 48887
Tattersall F. 47199
Täufel K. 46178
Taylor E. J. 47854
Taylor E. M. 49083
Taylor T. C. 47099 П
Taylor W. C. 46908, 47207
Tchelitcheff S. 46944, 46945
Teale F. W. J. 46042
Tegner C. 46718
Teichmann F. 46478
Tejima S. 47969
Tener G. M. 46966
Teodorescu G. 46480, 46481
Terai Y. 46818
Terenia A. 46040
Terenin A. N. 45705
Terry B. E. 48726
Teruggi M. E. 46298
Tesser K. 47408
Teyssier Y. 49064
Tezak B. 45954
Thakor V. M. 46760, 46761
Theile K. 48843
Theimer O. 45664
Theimer R. 45660
Thiele H. 46177
Thiesmeyer L. R. 49022
Thilo E. 46075
Thin D. 47018
Thinius K. 48689
Thiriet A. 48976
Thirunamachandran T. 46079
Thode H. G. 45593, 45846
Thöger H. 49020
Thoma J. A. 46479
Thomann R. 47302 П
Thomas B. 48485
Thomas E. A. 47529
Thomas I. M. 46828
Thomas J. G. N. 47136
Thomas W. M. 48794 П
Thompson C. J. 46465
Thompson C. M. 45691
Thompson J. 47210
Thompson J. S. 46058
Thompson J. W. 48192 П
Thompson G. A. 46614
Thompson H. W. 47080
Thomsen S. M. 47384 П
Thomson R. H. 46982
Thurn H. 49192
Tiedje J. L. 48181 П
Tietz R. 47937
Tiller F. M. 46995
Timberlake C. F. 46211
Timell T. E. 48971
Timofeeva E. A. 46628
Tingley I. I. 46097
Tinnis W. 48235
Tiplady J. M. 46950
Tira S. 46360
Tirouflet J. 46474
Ţiţeica S. 46598
Tobe Y. 47873
Tobisch F. 48950
Tobler F. R. 48576
Todd A. 46967, 46968, 46971
Todd D. B. 46033, 46034
Todd W. R. 47573
Toei K. 46368
Tokudome S. 46309
Tolzin K. 47705 П
Tomba A. M. 46296
Tomita K. 47887
Tomišek M. 49147 К, 49148 К
Tomkins F. S. 45602
Tomlin D. H. 46441
Tomlinson M. 46776
Tomotika T. 45791
Tompkins D. K. 47984
Tompkins F. C. 46012
Tonani F. 46250
Törneman Y. 48031 П
Toromanoff E. 46039
Torricelli G. 48315
Totzek F. 48046 П
Trabant E. A. 47010
Träger H. 49154 П
Trauberman L. 48611
Treadway R. H. 48530
Treiber E. 48942
Trevissoi C. 47009
Trexel J. J. 47056 П
Tristram E. W. 46765
Trkal V. 45680
Trolle-Lassen C. 47776, 47778
Trunk E. J. 48722
Trzebiatowski W. 47379
Tsao Chu-ning 47809
Tschesche R. 46903
Tsoucaris G. 45727
Tsuiki M. 47395
Tsuno S. 45637
Tsutsui M. 46231
Tum J. 48322
Tundo A. 45649
Tuomela V. 47744
Turkevich J. 45810
Turrian H. 47276
Tu Shi-shung 47803
Tutoveanu M. 47735
Tuttle M. J. 49234
Tyler W. W. 45830

U

Uchida M. 49204—49206
Uchida Y. 45791
Ueda T. 46811
Ueda T. 46860
Ueno S. 48302
Ueno Y. 47395
Ugelstad J. 46002
Ughetto G. 48731
Uhl F. 47607
Ujhazy K. 46986
Ukihashi H. 46087
Ulbrich K. 48836
Umstatter H. 46571
Unger E. H. 46559
Ungnade H. E. 46657
Uphoff W. 45729
Urbain G. 47073
Urion E. 48406
Urschel A. 46665
Ursu I. 46513
Usubillaga A. 47875
Usui S. 45958

V

Vacirca A. 46639
Van Assche C. 47882
Vancea M. 46413
Van Cleave A. B. 47307
Vander Ploeg A. R. 48148 П
Vanderslice T. A. 45980
Van Eenam D. N. 46846
Van Ness H. C. 47115
Van Strien R. E. 48196 П
Van Tiggelen A. 47344
Van Winkle J. L. 48198 П
Varale H. 48346 П
Varier N. S. 48285
Vašátko J. 48358
Vasilache M. 47795
Vasilescu Karpen N. 46123
Vassell B. 47701 П
Vassogne G. 47021
Vasudevan Nair K. 48285
Vačeřa M. 46438, 46452
Veldeman R. 47872
Velez J. 48339 К
Venkata Rao C. 45960
Venkateswarlu K. 45657
Venkateswarlu K. S. 45864
Venner H. 45693
Venskevičius J. 48298
Verblen J. R. 48350 П
Verma S. M. 46885
Vermeylen J. 48397
Vernois G. 48282
Verret P. 48016
Verschaffelt J. E. 45870
Verstappen J. J. 48062
Verzele M. 46947
Vescan T. T. 46329
Vestita A. 48299
Vickery R. C. 45700, 46203
Viel G. 47874
Vier D. T. 47182
Villeple P. 48798 П
Vinogradov V. P. 46635
Vinós J. A. 46448
Viscontini M. 47839 П
Vishnu J. 45994
Visser G. H. 48064
Viswanathan N. 46803
Viterbo R. 46781
Vix H. L. E. 49054, 49055
Vodarici C. 48418
Vodová M. 48493
Voelkel M. B. 46850
Vogel A. I. 45697
Vogel E. 49080
Vogel M. 46861
Vold M. J. 45999
Voldan M. 47817
Volger H. C. 46660
Volkening V. B. 48812
Volmer M. 46167
Volusniuc M. 46413
Völz H. G. 46186
Vonesch E. E. 46460
Voorhies J. D. 46541
Voss E. 45725
Vosters H. L. 49226
Vostrosablin M. 47623
Vukov K. 48357
Vykoukal J. 47996

W

Waals J. H. 45682
Wada G. 47109
Wada H. 46766—46770
Wada N. 47259
Waddams J. A. 46223
Waddington T. C. 45782
Wadsö I. 45891
Wager L. R. 46274
Wagner A. 47850
Wagner C. 45801, 45933
Wagner J. B. 45801
Wagner-Jauregg T. 46749
Wagner-Maass 47957 П
Wahl A. C. 45990
Waibel H. 49076
Waibel H. 49085
Waight E. S. 46673
Wainer E. 47966 П
Wakabayashi T. 47681
Wakamatsu K. 49091
Waki N. 46793
Waldner W. 46582 П
Wales E. W. 46994
Walisch W. 46578 П
Walker B. E. 45874
Walker G. T. 47930
Walker S. 45697
Wall H. F. V. 47277
Wallace W. E. 45875
Wallenstein H. D. 48354, 48356
Walsh T. J. 48087
Walston K. R. 47110
Walt P. J. 46517
Walters W. J. 48065
Walwoorth C. B. 47508
Wander R. 47522
Wang Chi-li 47799
Wansink D. H. N. 45841
Ward C. C. 46465
Ward I. M. 49166
Ward J. V. 48151 П
Ward S. G. 47977
Ware H. O. 49021
Warf J. C. 46510
Wargo P. 46048
Warner B. F. 47310
Warp H. 48797 П

Warsi S. A. 49236
Warwick I. J. 47427
Washington W. 47269
Wasilik J. H. 45768
Waterman H. I. 46025, 46449, 48062, 48120
Waters W. 46612—14
Watson H. R. 46233
Watson K. M. 45835
Watson T. R. 46912
Watts J. C. D. 46336
Waveren K. 47045
Wawrzyczek W. 45545
Weatherburn A. S. 49071
Webb R. F. 46533, 46967
Weber G. 46042
Weber J. H. 45884
Weber L. 47191
Weck H. I. 48156 П
Wedding R. T. 47867
Węgorek W. 47865
Weidman V. W. 47661 П
Weidmann G. 46389
Weil R. 45753
Weimer R. L. 47285
Weinand K. 47742 П
Weiner 47404, 47477 П
Weinfurtner F. 48438
Weinstein L. H. 45857
Weinstein M. S. 47256
Weis C. 46618
Weise W. 46931
Weishach J. A. 46748
Weiss D. E. 46151
Weiss F. T. 48117
Weiss H. D. 46642
Weiss W. 47006
Weissman S. I. 45652
Wellborn W. W. 47365 П
Wells F. B. 47694 П
Wells R. A. 48941
Wellwood R. W. 48970
Welsh J. Y. 47368 П, 47370 П
Welvaert W. 47872
Weniger S. 45972
Weremczuk-Kroze 47806
Werner-Zamojska 46601
Wernick J. H. 45728
Werther 48831
Wesche K. 47586
West H. 47912
West T. S. 46390
Westenholz E. 47148
Westhead E. W. 49221
Westrum E. F. Zr. 45824
Wetherhorn D. 47235, 48998
Weurman C. 48521
Weyenberg D. 48223 П
Weygand F. 46954—56
Weyl W. A. 47548, 47550
Whalley C. 48853
Whalley C. H. 47211
Wheeler R. T. 47245 П
Whelan W. J. 49236
White D. 45890
White D. H. 47381 П
White E. H. 46649
White H. S. 48104
White H. T. 48180 П
White L. J. 47485 П
Whittier F. 48865 П
Wichterle O. 46532
Wickert K. 47124
Wicklein 49103
Wiederholt W. 47103
Wieloch E. 48531
Wierzbowska L. 49102
Wierzchowski J. 48405
Wijnoogst H. C. J. 48513
Wilbert G. 47828 П
Wilby F. V. 48086
Wilde K. A. 45968
Wiles D. M. 45972
Wiley A. J. 47234
Wilhoit E. D. 46086
Wilke A. 47705 П
Willard M. J. 48646 П
Willems I. 49181
Willems J. 49181
Willerart A. 46693
Willi A. V. 46606
Williams R. O. 46499
Williams T. J. 47067
Williams A. E. 47514
Williams W. W. 47740 П
Williams P. H. 48198 П
Williamson B. P. 46124
Willis J. B. 46151
Wilse E. 47290
Wilson E. 45673
Wilson E. B. 45673
Wilson H. 47084
Wilson H. L., Jr 48909 П
Wilson J. T. 48812
Wilson K. C. 47227
Wilson S. 48717
Wilson W. B. 46034
Wiltshire L. L. 47287
Winer B. 48345 П
Winkler 48113
Winkler C. A. 45974
Winkler H. 48765 П
Winkler O. 47095
Winterbottom R. 46943
Winterfeldt E. 46931
Winternitz F. 46907
Wirth F. 48277 П
Wirth W. 47007
Wisegarver B. B. 46806
Wisniewski T. F. 47234
Wittels M. C. 45726
Wittig G. 47717 П
Wittmann A. 45710
Wittwer R. 47738 П
Wodtcke F. 46075
Wohlfahrt J. 46915
Wohlrab E. 47540 П
Wójcik Z. 47475 П
Wolf G. 48515
Wolf K. 49192
Wolfenbarger D. O. 47877
Wolff H. 48908 П
Wolff P. M. 47603
Wolfrom M. L. 46874
Wolfson M. R. 45930
Wolinsky J. 46670
Wollarz E. 48614
Wollermann L. A. 46482
Wolovsky 46674, 46676
Wolski T. 47240
Womer R. L. 47330 П
Wondrak W. 48334
Wong Chi-hsiang 45629
Woo H. K. 49051
Wood J. L. 45985
Wood J. W. 47172
Wood S. E. 45959
Wood W. W. 46007
Woods M. F. 46725
Woods W. G. 46600
Woodward A. E. 49186
Woodward C. F. 48530
Woodward R. B. 46913
Woo Suh-lan 47799
Workum L. 48351 П
Wright L. M. 46310
Wright R. S. 46966
Wright S. E. 46912
Wrociński T. 47787
Wroński M. 46139
Wroughton D. 47315 П
Wulfman C. E. 46741
Würz A. 48928
Wurz O. 48973
Wyrtki K. 46334

Y

Yabumoto H. 47270
Yadava K. L. 46074
Yagi S. 47008
Yagishila K. 46904
Yajima S. 45859
Yakel H. L. 46499
Yallop H. J. 46451
Yamaguchi A. 45670
Yamaguchi T. 47152
Yamamoto Y. 45572
Yamano M. 45677
Yamasaki R. S. 45679
Yamashita S. 49215
Yamawaki T. 49215
Yamazaki K. 46004
Yamazaki T. 45958
Yanagawa T. 46169
Yanagita M. 46891
Yang Cheng-yu 48090
Yao Kuo-sui 49220
Yarwood J. 46507
Yasuhira S. 49213, 49214
Yasukawa A. 47093
Yasuno T. 47036
Yates P. 46748
Yeh Fu-han 47525
Yoder H. S. 45736
Yokoi S. 47768
Yonezawa T. 45617
Yoshida N. 46808
Yoshida S. 47138
Yoshida Y. 47259
Yoshida Z. 46041
Yoshimura C. 46346
Yoshioka T. 48933
Yoshino T. 46347
Young D. A. 46012
Young J. Mc. H. 47653 К
Young L. 46104
Young W. G. 46599
Youngblood J. F. 45688
Yukawa Y. 46656

Z

Zaat J. C. A. 47019
Zabetakis M. G. 46524
Zacskó M. 46399
Zahn H. 46962, 49057, 49062
Zahnd H. 46478
Zähner H. 46942
Zajiček O. 49222
Zalichi D. T. 46620
Zamojski A. 46602
Zapp F. 47569
Zapsalis C. 48528
Zebel G. 46180
Zeiss H. H. 46231
Zelenskaya M. G. 49225
Zemel B. 46230
Zenczak P. 49044 П
Zepf K. H. 45961
Ziegler J. G. 47065
Ziegler K. 46962
Ziegler M. 46402
Ziemba J. V. 48508
Zienau S. 45613
Zikán V. 46917
Zilkha A. 46653
Zilske H. 48318
Zimm B. H. 46515
Zimmerman J. R. 46141
Zinner H. 46722
Zingg M. 46911
Zobrist L. 47910 П
Zöld E. 47396
Zuber N. 47015
Zucchi V. 45601
Zuiderweg F. J. 46543 К
Zussman J. 45737
Zwetsch 47498, 47504—05
Zwierzak A. 46603
Zyzes F. C. 47143

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Abbott Labs. 47834
Abelson P. H. 47314
Abrasifs du Sud-Ouest 47544
AB Rydboholms 49126
AB Separator 48664
Aerojet-General Corp. 47301
Agfa Akt. Ges. für Photofabrikation 47956
Albert M. 48633
Allied Chemical & Dye Corp. 47339, 47355, 47689, 47713, 47913
Allmänna Svenska Elektriska AB 48031
Alpin and Barrett Ltd. 48653
Altschuler A. 48195
American Chemical Paint Co. 47702
American Cholesterol Products, Inc. 47943
American Cyanamid Co. 47356, 47830, 47832, 48678, 48794, 48867, 48914, 48956
Armour and Co. 48661
A/S Kosangas 48041
Arnold, Hoffman & Co., Inc. 48780
Atlas Powder Co. 48808
Badische Anilin & Soda-Fabrik Akt. Ges. 47470, 47717, 47743, 48277, 48771, 48788, 48804, 48806
Baker Perkins, Ltd. 47052
Bart S. G. 48922
Baumann F. 48042
Bausch & Lomb Co. 47581
Benckiser J. A. G. m. b. H. 48656
Berthier R. M. 48790
Bethlehem Steel Co. 47482
Bleyer K. 48044
Boehringer C. H. Sohn 47728
Bolger W. B. 47101
Boots Pure Drug Co. Ltd 47906
Borden Co. 49159
Borg E. M. 48650
Brandt K. 47662

Braunschweigische Maschinenbauanstalt Akt. Ges. 48378, 48379
Bray Oil Co. 48160
Brennan J. B. 48802
British Iron Steel. Research Association 47483
Buffalo Electrochemical Co. Inc. 47353
Calgon Inc. 48665
Californian Union Co. 48141
California Research Corp. 48037, 48139, 48143, 48203
Canadian Kodak Co. Ltd 48342
Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 47831
Champeau A. A. J. 47058
Chemical Construction Corp. 47371
Chemical Industries Ltd 48801
Chemie Grünenthal G. m. b. H. 47843
Chemiewerk Homburg Akt. Ges. 47849
Chemische Fabrik Badenia Philipp Keilmann, O. H. G. 47471
Chemische Werke Hüls Akt. Ges. 47696, 47716, 48787
Chemstrand Corp. 48954
Chrysler Corp. 48795
Ciba Akt. Ges. 47738, 48792
Cie de Raffinage Shell Berre 48166
Cie Française des Matiéres Colorantes 49150, 49151
Cie Francaise de Raffinage 48171
Cie Française Thomson-Houston 47712
Cie Générale d'Electricité 48864
Cie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques 48774
Clemens J. E. 46575
Cluett, Peabody & Co., Inc. 49125
Columbia Records Inc. 47484
Columbia-Southern Chemical Corp. 48911, 48912
Commonwealth Engng. Co. of Ohio 47179
Commercial Solvents Corp. 47380
Consortium für elektochemische Industrie G. m. b. H. 48765
Coopérative Agricole du Val D'Or. 48651
Corn Products Refining Co. 48380, 48382
Cronsioe D. S. 47962
Dano Ingeniфrforretning og Maskinfabrik Ingeniфr Kaj Petersen's Fond 47247
Dan River Mills, Inc. 49127
Dayton Rubber Co. 48921
Delorme C. A. 48191
Detrex Corp. 48783
Deutsche Gold und Sillber-Scheideanstalt vormals Roessler 47477, 48200
Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. 47698
Diamond Alkali Co. 49156
Dictaphone Corp. 48793
Doherty W. G. 48184
Dow Chemical Co. 47057, 47474, 47908
Dow Corning Corp. 47709, 48218, 48221, 48223, 48782
Dronngny A. 48628
Dubois, J. E. 46578
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 46577, 47354, 47363, 47366, 47687, 47661, 47692, 47915, 48297, 48770, 48955, 49121
Eastman Kodak Co. 47723, 47954, 47955, 48192, 49045, 49046
Eberle L. 48657
Egysült Izzolampa Villamossagi Reszvenytarsasag 47385
Elektric & Musical Industries Ltd 47485
Elektrochemische Werke Rheinfelden 47367
Emulsol Egg Products Corp. 48674
Eschweiler Bergwerk-Verein 48030
Esso Research and Engng Co. 47056, 47059, 47183, 48155, 48159, 48167, 48169, 48173, 48177, 48180, 48186 48193, 48201, 48204, 48209, 48211, 48909
Esso Standard 47910, 48210, 48216
Ethicon Inc. 48767
Ethyl Corp. 47899, 48163
Farbenfabriken Bauer Akt. Gex. 47742, 47845, 47902, 48768
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. vormals Meister Lucius & Brüning 47684, 47718, 47731, 47741, 74940, 49157
Fermazin W. 47957
Frirman Johann A. Wülfing 47848
Firma Thomas R. 48870
Firth Sterling Ins. 47365
Fisch R. A. 48769
Fix M. 47945
Frex-O-Glass, Inc. 48797
Fluor Corp., Ltd 48189
Food Machinery and Chemical Corp. 47100
Fram Corp. 48226
Frankel E. M. 48445
Frick O. F. V. 48868
Frieder L. P. 48799
Fritz F. 47329
Fritz K. 46581
Fritz O. 46581
Froedtert Corp. 48643
Froquet L. 48655
Gebr Borchers Akt. Ges. Chemische Fabrik, 48869
Gebr. Giulini G. m. b. H. 47838
Geigy J. R. Akt. Ges. 47739, 47911
General Aniline & Eilm Corp. 47740, 49122
General Electric Co. 47711, 47714, 47722
General Mills, Inc. 48212
General Motors Corp. 47479
Ges für elektrische Anlagen Akt. Gew. 47053
Gevaert Photo-Producten N. V. 48773
Givandan Copr. 47941, 49942
G. J. Lutje Wooldrik 49124
Glaubert S. 49160
Glowny Instytut Przemystu Rolnego i Spozwczego 48341
Godfrey L. Cabot, Inc. 48789
Goldschmidt Akat. Ges. 48961
Goodrich B. F. Co. 48769
Gravure Enterprises Inc. 47959
Gulf Oil Corp. 47054, 48154
Gulf Research & Development Co. 48151
Harshaw Chemical Co. 47480
Harvey Research Corp. 48772
Hauhinco-Saar., Bergweksmaschienen Ges. m. b. H. 48805
Hausdorf E. 47958
Heim H. 48962
Hercules Powder Co. 48276
Heresite & Chemical Co. 48920
Herrmann J. jun G. m. b. H. Spezialfabrik für Ladenbau, Holzverarbeitungswerk 47584
Herz E. R. von 47907
Hilge Ph. 48679
Hinterwaldner R. 49158
Hofer K. 47389
Hoffmann-La Roche Inc. 47839
Horizons Inc. 47966
Houdry Process Corp. 48147, 48178
Houilléres du Bassin du Nord et du Pasde-Calais 48785
Hürlimann E. 46582
Imperial Chemical Industries Ltd 48779
Instytut Metalurgii im. Stanisława Staszica 47475
Instytut Naukowo-Badawczy Kolejnictwa 48866
International Minerals & Chemical Corp. 47701
Inventa Akt. Ges. für Forschung und Patentverwertung Luzern 49050
Janowski B. 48278
Jefferson Chemical Co., Inc. 47695
Johnson S. C. and Son Inc. 48775
Jooc B. 47720
Kegeles G. 46579
Kellogg M. W. Co. 47691, 48763
Klingner W. 48349
Koppers Co., Inc. 48039, 48046, 48187
Kürth R. 47050
Kwikform, Ltd 48803
Libbey-Owens-Ford Glass Co. 47582
Lindner G. m. b. H. 47542
Louis-Amable Malouvier 49155
Lummus Co. 48137
Madai H. 47688
Manganese Chemicals Corp. 47368, 47370
Maplex (Soc. Anon Responsabilité Ltd) 48873
Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Akt. Ges. 48377
Maur W. 47659
May & Baker Ltd 47904
Metal & Thermit Corp. 47721
Metallgesellschaft Akt. Ges. 47320, 47361, 48033, 48760
Metzdorff H. 48161
Mindener Molkerei e. G. m. b. H. W. Schmidt K. G., Freidrich Voss., Hudertus Diers 48626
Miner C. S. 48652
Minnesota Mining & Manufacturing Co. 47703
Möhler E. 49152
Monsanto Chemical Co. 47708, 47727, 47729, 47730, 47841, 47903, 48764, 48777, 48913
Montgomery H. A. Co. 48230
Montminy H. P. 48641
National Engineering and Development Copr. 48649
National Research Council 47447
Nepera Chemical Co., Inc. 47828
Nosbüsch W. 47961
Novo Terapeutick Lab. 47847
N. V. de Bataafsche Petroleum Matschappij 47901, 48199, 48213, 48225
Office Technique Internatio nal 48798
Olin Industries, Inc. 47061
Olin Mathieson Chemical Corp. 47330, 47331, 47863, 48352
Otto C. und Comp. G. m. b. H. 48038
Paersch E. 49048
Pallos J. J. 49128
Parke, Davis & Co. 47837
Penick and Ford Ltd. Inc. 48381
Pennsylvania Salt Manufacturing Co. 47706, 47707, 47909
Peto F. 47914
Petrolite Corp. 48135

Petrovanu E. 48444
Petzold H. 47704
Phillips Petroleum Co. 47055, 47062, 47381, 48071, 48134, 48149, 48150, 48153, 48154, 48157, 48761, 48910
Piasek Z. 48343
Piazza J. J. M. 47960
Piering G. 48275
Pinsolle G. 48274
Pintsch Bamag Akt. Ges. 48050
Pittsburgh Coke & Chemical Co. 48865
Plantie J. 47944
Pneumaticues et Caoutchouc manufacturé Kléber-Colombes (Soc. Anon) 48918
Porzellanfabrik Lorenz Hutschenreuther Akt. Ges. und Resenthal-Porzellan Akt. Ges. 47540
Potier J. P. 48666
Preiss S. 48035
Purdue Research Foundation 47710
Pure Oil Co. 48142
Radio Corp. America 47384
Rath H. 49123
Payette, Inc 47946
Reichle A. 47303
Rema Co. 47180
Research Copr. 49044
Reinpruessen kt. Ges für Bergbau und Chemie 47391, 48194, 48194, 48206
Ringel S. J. 47905
Rohm & Haas Co. 47473,47693, 47697, 47700, 47726, 48872, 49149
Sarett B. L. 48662
Schenley Industries, Inc. 47842
Schneider C. 47060
Sellet L. 48778
Shell Development Co. 47246, 47685, 47693, 48174, 48198, 48224, 48229
Siegel & Co. 47900
Siemens-Schuckertwerke Akt. Ges. 48807
Silamit-Indugas Gaswerksofenbaugesellschaft m. b. H. 48047
Sinclair Refining Co. 47185
Soletanche (Entrepries de Fondations et Travaux Hydrauliques 47663
Soc. Anon. des Appareils Gentrifuges 48222
Soc. Anon des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain Chauny & Cirey 48791
Soc. Anon des Pneumatiques Dunlop, Semtex Ltd 48800
Soc. Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques) 48146
Soc. d'Etudes Chimiques pour L'industrie et L'agriculture 47488
Soc. des Explosifs Titanite 47965
Soc. des fours industriels et métallurgiques 47543
Soc. J. Chomé 48347
Socony Mobil Oil Co., Inc. 47715, 48183, 48144, 48164, 48172, 48183, 48215
Sonneborn Sons White Oils. Inc. 48197
Speakes C. C. 49119
Specialties Development Co. 47302
Spojené ocelárny, národní podnik 47051
Sprague Electric Co. 47465
Sta-Dri Inc. 48871
Stamicarbon N. V. 48029, 48032
Standard Oil Co. 47099, 47319, 48156, 48165, 48168, 48170, 48176, 48182, 48196
Standard ail Development Co. 47699, 48152, 48181, 48202, 48214, 48217, 48219, 48220, 48658
Standard Telephones & Cables, Ltd 47585
Standfast Dyers & Printers Ltd. 49120
Sterling Drug Inc. 49049
Still C. 48048
Strause M. B. 48639
Studenic A. 49153
Stürtz H. 46576
Sun Chemical Corp. 48348
Sun Oil Co. 43390, 48140, 48158, 48205
Swift and Co. 48659, 48660
Sylvantia Electric Products Inc. 47383
Texaco Development Corp. 47464
Texax Co. 48034, 48043, 48148, 48208
Trojan Powder Co. 47694
Unde F. G. m. b. H. 48376
Union Carbide and Carbon Corp. 47481, 47719
Union Oil Co. of California 47245
Universal Oil Products Co. 47686, 47725
Uniwersytet J. 48446
Upjohn Co. 47840
USA Secretary of Agriculture 48645, 48646, 49047
USA Secretary of the Navy 48915
USA U. S. Atomic Energy Commission 47098, 47182, 47313, 47315
U. S. Gypsum Co. 47660
U. S. Rubber Co. 48919
Vanderbilt R. T. Co. Inc. 48640
Varale H. 48346
Wacker-Chemie G. m. H. 48786
Warner Lewis Co. 48136
Werner & Mertz Akt. Ges. 49129, 49154
Western Electric Co., Inc. 47583
Westinghouse Electriec Corp. 48784, 48809
West's Gas Improvement Co. Ltd 48036
Wildner K. 48874
Wilke A. 47705
Wilson and Co., Inc. 48863
Winer B. 48345
Wolff H. 48908
Wolff K. C. & Co. auf Aktien 47946
Workum L. 48351
Wucher K. 48637
Zeidler Hienrich K.G. Maschinenfabrik 47541
Zschimmer P. 48344

Амия Й. 47369
Аракава С. 47792
Асахи гарасу кабусики кайся 47496, 47579
Асахи касэй когё кабусики кайся 47358, 48040
Дай-ити сэйяку кабусики кайся 47724, 47833, 47853
Дзайдан ходзин ногути кюкюсё 47467, 48045
Ивасаки цусинки кабусики кайся 47547
Исэки М., Кобаяси У., Кобанси Д. 48677
Йонэсава Й. 48959
Йосимура М. 47580
Йоситоми сэйяку кабусики кайся 47826
Кабусики кайся кагаку кенкюсйо 48442
Каваниси К. 48644
Какуда Н. 48636
Канаки С. 48663
Канэтоги кагаку кабусики кайся 48227
Киндооку дзайре кэнкюсёте 47181
Кисима С. 48188
Кобе сейкосйо кабусики кайся 47672, 47673
Когё Г. 48443
Комбаяси Й. 47359
Курахаси Г. когё кабусики кайся 48917
Куроянага С. 47827
Мацуура К. 48632
Мидзугаки Т. 48669
Мицубиси касэй когё кабусики кайся 48049
Мицубиси нохон дзюкоге кабусики кайся 47184
Мицубиси сэкию кабусики кайся 48228
Мицуно кабусики кайся 48766
Миякава Х. 48627
Наган Ю. 48675
Накамура К. 48634
Нарусэ К. 48674, 48672
Нихон босэки кабусики кайся 48957
Нихон рэйдзо кабусики кайся 48676
Нихон сода кабусики кайся 47489
Нихон Сэмбай нося 48668
Нихон сохо кекай 47463
Нихон этапитто пайпу кабусики кайся 47664
Норинсё токай кинки ногё синэнсётё 48648
Охара Г. 47357
Рин кагаку когё кабусики кайся 47364
Сакусабэ Т. 48190
Сева дэнко кабусики кайся 47328
Сёва гому кабусики кайся 48916
Сиадзу А. 48635
Синъэцу кагаку когё кабусики кайся 47362
Сионоги сэйяку кабусики кайся 47844
Сйова сйокурйо когйо кабусики кайся 48642
Судзуки М. 47321
Сумитомо кагаку когё кабусики кайся 48781
Сэко К. 47546
Табэ сэйяку кабусики кайся 47836
Такахаси И. 48670
Такэда якухин когё кабусики кайся 47821—47825, 48629
Танабэ сэйяку кабусики кайся 47829
Танака Минору 48630
Токёо танабэ сэйяку кабусики кайся 47846
Токио сибаура дэнки кабусики кайся 47382
Тэйкоку дзиндзо кэнси кабусики кайся 48953, 48958
Утияма Т. 48673
Фудзисава С. 48671
Фукундзу дзёдзо когё кабусики кайся 48441
Фусими Т. 48179
Хигасикуни Рэён кабусики кайся 48960
Хигасиуми конэцу когё кабусики кайся 47372
Хитати кэйко рампу кабусики кайся 48667
Хитатн сэйсакусё кабусики кайся 46579
Хориути Ф. 47360
Эбихара К. 48683
Яги С. 48175

Технический редактор *С. А. Литвак*

Подписано к печати 3/VII 1958 г. Тираж 4275 (в т. ч. 700 отд. отт.) Формат бум. 84×108$^{1}/_{16}$
Зак. 626 Печ. л. 56,99 Бум. л. $17^{7}/_{8}$ Уч.-изд. л. 104,3

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR

7372